



HAL
open science

Influence des intermédiaires de réaction sur la croissance électrolytique du zinc

Ksouri Mekki

► **To cite this version:**

Ksouri Mekki. Influence des intermédiaires de réaction sur la croissance électrolytique du zinc. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 1975. Français. NNT: . tel-04784795

HAL Id: tel-04784795

<https://cnrs.hal.science/tel-04784795v1>

Submitted on 15 Nov 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE DE DOCTEUR INGENIEUR PHYSIQUE

présentée

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

par

M. KSOURI Mekki

pour obtenir
le titre de Docteur Ingénieur

Sujet de la thèse : *Influence des intermédiaires de réaction
sur la croissance électrolytique du zinc*

Soutenue le 20 mai 1975 devant la Commission d'Examen composée
de :

MM. H. CURIEN	Président
G. FOURNET	Examineur
A. BOURAOUI	" "
I. EPELBOIN	" "
J.M. SAVEANT	" "
R. WIART	" "

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans le Groupe de Recherche n°4 du C.N.R.S. "Physique des Liquides et Electrochimie" associé à l'Université Pierre et Marie Curie et dirigé par Monsieur I.EPELBOIN. Je suis heureux de lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et proposé le sujet.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur R.WIART, Chargé de Recherche au C.N.R.S. qui m'a constamment guidé et encouragé tout au long de ce travail.

Je remercie Monsieur M.KEDDAM, Maître de Recherche au C.N.R.S. pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour les conseils qu'il m'a prodigués.

Je tiens à remercier Monsieur G.MAURIN, Chargé de Recherche au C.N.R.S., pour m'avoir aidé à me familiariser avec les méthodes d'observation microscopique.

Je suis reconnaissant envers Monsieur C.GABRIELLI, Attaché de Recherche au C.N.R.S., pour les nombreuses discussions que nous avons eues.

Je remercie également toutes les personnes du laboratoire pour leur aide et la sympathie dont ils m'ont entouré, et en particulier Melle HAUBERT pour son précieux concours.

INTRODUCTION

Il est connu (1-4) que l'effet de compétition entre l'homogénéisation des constituants chimiques par diffusion et la localisation des perturbations créées par les réactions autocatalytiques peut conduire à des instabilités et à une auto-organisation spatio-temporelle d'un système soumis à des processus non linéaires. De telles organisations appelées structures dissipatives, se traduisent par une distribution non uniforme de la matière qui est entretenue par le flux d'énergie et de matière qu'échange le système avec l'extérieur (1,5,6). Dans le cas de l'électrocristallisation du zinc où apparaissent des états stationnaires multiples (7-9), nous montrons au ch. III qu'un couplage entre les réactions interfaciales et la diffusion superficielle des intermédiaires de réaction Zn^+ adsorbés est à l'origine d'une distribution de la densité de courant (10-11). Cette structure dissipative explique l'apparition des dépôts métalliques de type spongieux, compact ou dendritique qu'on observe successivement en augmentant la densité de courant, avec des électrolytes acides (11) basiques (12,13) utilisés dans les convertisseurs d'énergie.

Actuellement, les mécanismes de l'électrocristallisation du zinc proposés dans la littérature sont encore très discutés. En milieu acide, contrairement à l'idée initiale d'un transfert simultané de deux électrons (14), il semble admis que le transfert de charges s'effectue en deux étapes monoélectroniques successives (15-20). L'ion métallique Zn^{2+} qui peut être solvaté ou complexé dans l'électrolyte se décharge suivant la réaction électrochimique : $Zn^{2+} + e \rightarrow Zn^+_{ads}$ donnant naissance à l'adion monovalent Zn^+_{ads} qui peut être aussi complexé (17,18). Cet intermédiaire conduit au métal par la réaction $Zn^+_{ads} + e \rightarrow Zn$. Dans ces milieux acides, il paraît en outre certain que l'adsorption de l'hydrogène joue un rôle important dans le mécanisme réactionnel de l'électrocristallisation du zinc. En effet, en plus du fait que l'hydrogène se dégage aux mêmes potentiels que s'effectue le dépôt de zinc (21), les courbes de polarisation qui caractérisent l'électrocristallisation de ce métal dépendent considérablement du pH (22-24). En milieu très alcalin, le dépôt se fait à partir de l'ion zincate $[Zn(OH)_4]^{2-}$ (25-27) et les réactions mettent en jeu des espèces chimiques différentes de celles qui interviennent en milieux acides. Là encore, on considère que le transfert de charge se déroule en plusieurs étapes. Cependant, le schéma réactionnel diffère d'un auteur à l'autre par le nombre et la nature des espèces hydroxylées mises en jeu dans les réactions intermédiaires (28-31).

Il n'est pas évident que de tels mécanismes puissent rendre compte des états stationnaires multiples observés aussi bien en milieu acide (7,8) qu'en milieu alcalin (9), et qui correspondent pour un potentiel d'interface donné à trois densités de courant. En outre, ces états stationnaires multiples ont été observés à l'abri du transport de matière et ne peuvent donc être attribués, comme dans le cas de la passivation du fer en milieu sulfurique, à un couplage entre le transport de matière et les réactions hétérogènes (32-34).

Par ailleurs, il est connu en cinétique homogène que la présence d'une réaction autocatalytique dans le schéma réactionnel peut donner naissance à des instabilités du système (1) et peut être à l'origine d'états stationnaires multiples (35,36). Par analogie avec les systèmes chimiques homogènes, nous tiendrons compte d'une étape autocatalytique dans le mécanisme réactionnel de l'électrocristallisation du zinc (9,37,38) pour interpréter les états stationnaires multiples observés expérimentalement. Ainsi, au ch. II, après avoir exposé les résultats expérimentaux relatifs au dépôt électrolytique du zinc dans différents milieux, nous les confronterons à un modèle de l'électrocristallisation du zinc.

L'élaboration d'un modèle nécessite l'identification des processus élémentaires se déroulant à l'interface métal-électrolyte (39). Cette détermination peut être faite au moyen de méthodes indirectes reposant d'une part sur l'analyse des courbes stationnaires densité de courant potentiel (I-V), et d'autre part sur l'interprétation de la réponse dynamique du système à une perturbation. Les courbes (I-V) sont déterminées grâce à un dispositif électronique de régulation (40). Ce dispositif permet de réaliser une loi de commande $I = f(V)$, qui est par exemple $I = C^{te}$ dans le cas du galvanostat, $V = C^{te}$ dans le cas du potentiostat. La courbe (I-V) dépend des conditions de transport de matière au sein de l'électrolyte (41). Dans le cas particulier d'un disque tournant le transport de matière par diffusion convective peut être contrôlé. En particulier, lorsque la vitesse de rotation de l'électrode est suffisamment élevée, les réactions à l'interface ne sont plus limitées par le transport de matière. Généralement l'analyse des courbes (I-V) ne suffit pas pour accéder aux intermédiaires de réaction, il est alors nécessaire, en se plaçant à l'abri de l'influence du transport de

matière, de mesurer l'impédance de l'électrode dans un large domaine de fréquences descendant jusqu'à 10^{-3} Hz environ. En effet, c'est en basse fréquence que se manifestent les relaxations dues aux réactions de transfert de charges liées à l'adsorption et à la désorption des espèces intermédiaires. Cette méthode a permis d'identifier certains processus intermédiaires au cours de la dissolution (42), la passivation (40), la corrosion (43) et l'électro-cristallisation (44) de certains métaux.

La mesure de l'impédance de l'interface, qui est en série avec la résistance d'électrolyte R_e , devient imprécise dans le cas où elle est faible devant R_e . En effet, les méthodes de compensation de la résistance d'électrolyte proposées dans la littérature (45-47), qui permettent seulement une compensation partielle de celle-ci, sont le plus souvent encore insuffisantes. Ainsi nous avons été amenés à mettre au point une nouvelle méthode de compensation de R_e , qui permet la compensation totale et même la surcompensation. En outre, nous avons réalisé une chaîne de mesure galvanostatique qui permet d'étudier avec précision l'impédance de l'interface dans tout le spectre des fréquences utiles. Ces améliorations de la mesure d'impédance seront présentées au chapitre suivant.

CHAPITRE I

PERFECTIONNEMENT DE LA METHODE DE MESURE D'IMPEDANCE

I-1 EXAMEN DE LA METHODE

La méthode utilisée pour étudier l'impédance de l'interface métal-électrolyte, repose sur l'analyse de la réponse de celle-ci aux signaux de faible amplitude. En ne perturbant que très peu l'état stationnaire du système, cette méthode permet de décrire son comportement par des équations linéarisées facilement exploitables par le calcul analytique. Le système est maintenu à l'état stationnaire grâce à un dispositif électronique permettant la régulation de la polarisation. Il est évident que le choix de la régulation est tributaire de la forme de la courbe courant-potentiel (I-V) à étudier. Dans toute la suite on ne s'intéressera qu'au cas de la régulation galvanostatique. Ce choix est justifié par la forme des courbes courant-potentiel stationnaires observées dans le cas de l'électrocristallisation du zinc. En effet, ces courbes présentent une pente $\frac{dI}{dV}$ très élevée. Cependant les méthodes élaborées sont utilisables dans le cas de la régulation potentiostatique. Ainsi, un exemple d'utilisation en montage potentiostatique sera donné chaque fois que nous le jugerons utile.

I-1-1 Le Galvanostat

Le galvanostat a pour but essentiel de stabiliser l'interface en un point de sa caractéristique courant-potentiel en imposant le courant, et d'ajouter à ce dernier une perturbation, l'analyse de la réponse du système à cette perturbation permet alors d'atteindre l'impédance électrochimique. Ainsi le galvanostat comprend un sommateur qui additionne à une tension constante E_0 fournie par un pilote, le signal de mesure e . La tension obtenue $E = -(E_0 + e)$ à la sortie du sommateur est transformée en courant proportionnel $I = I_0 + i$ par la régulation galvanostatique. Le circuit de régulation utilisé est un convertisseur à impédance négative dont le schéma théorique est présenté sur la fig. 1. Sa transmittance définie par $H = \frac{i}{v}$ et calculée en Annexe 1, est donnée dans le cas de l'amplificateur opérationnel (A.O.) idéal et en faisant $R_0 R_2 = R_1 R_3$ par $H = \frac{-1}{R_3}$. Le courant régulé est alors $I = \frac{-E}{R_3}$.

.../...

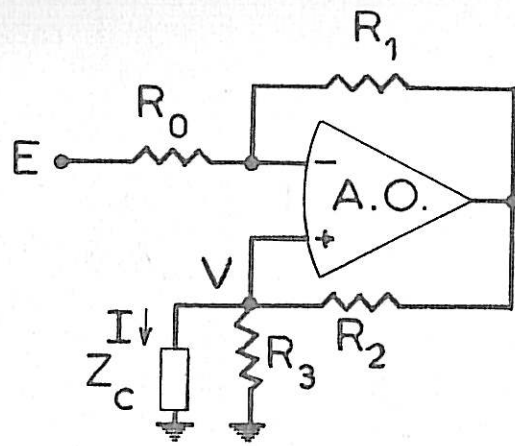


Fig. 1. Schéma de principe du CIN

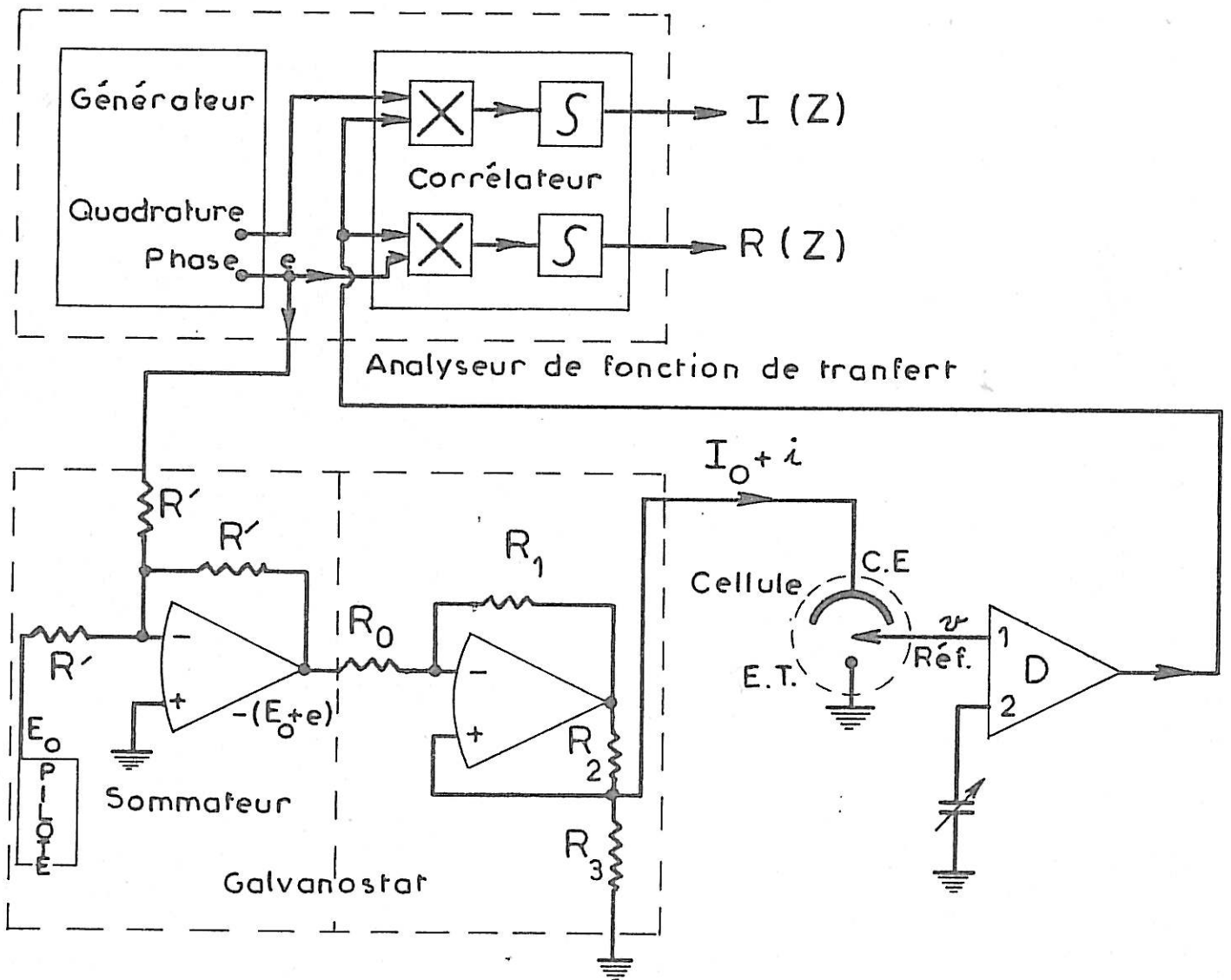


Fig. 2. Schéma de principe de la mesure d'impédance cas du montage galvanostatique.

I-1-2 Mesure de l'impédance

La perturbation superposée à la polarisation est sinusoïdale. Elle doit être de faible amplitude pour rester dans le domaine de linéarité du système (48). D'autre part, il est assez souvent nécessaire pour obtenir la totalité du diagramme d'impédance, de couvrir un large domaine en fréquence, de quelques dizaines de KHz à environ 10^{-3} Hz. L'appareil de mesure adapté à de telles mesures est l'analyseur de fonction de transfert (A.F.T.).

a) Analyseur de Fonction de Transfert

Nous étudions la réponse de l'interface à une excitation sinusoïdale de courant ou de tension suivant qu'il s'agit d'une régulation galvanostatique ou potentiostatique. Considérons par exemple le cas d'une excitation sinusoïdale en courant i , de module unité et de pulsation ω , écrite en représentation complexe $i = 1 \cdot e^{j\omega t}$, où t représente le temps et j est tel que $j^2 = -1$. En supposant qu'on reste dans le domaine de linéarité du système, la réponse du système est alors : $v = V e^{j(\omega t + \phi)}$ et l'impédance complexe est définie par

$$Z_m = \frac{v}{i} = V e^{j\phi} \quad [1]$$

Le traitement imposé à $v = v(t)$ pour mesurer Z_m , est effectué par un analyseur de fonctions de transfert dont le principe est le suivant : la sortie $v(t)$ est traitée par deux voies différentes. Sur la première voie, le signal $v(t)$ est corrélé au signal $2\cos\omega t$ en phase avec l'excitation, ce qui permet d'atteindre la partie réelle de l'impédance $R(Z_m)$ de l'interface. En effet :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \int_0^T v \cdot 2\cos\omega t \, dt &= \frac{2V}{T} \int_0^T [\cos(\omega t + \phi) + j \sin(\omega t + \phi)] \cos \omega t \, dt \\ &= V \cdot \cos \phi = R[V e^{j\phi}] = R(Z_m) \end{aligned}$$

Sur la deuxième voie, le signal $v(t)$ est corrélé avec $2 \cdot \sin\omega t = 2\cos(\omega t + \frac{\pi}{2})$ en quadrature avance sur le signal d'excitation $i(t)$, nous obtenons alors la partie imaginaire de l'impédance $I(Z_m)$ de l'interface

$$\frac{1}{T} \int_0^T v \cdot 2\sin\omega t \, dt = V \sin \phi = I[Z_m]$$

Sur la figure 2, nous avons représenté le montage de mesure d'impédance dans le cas d'une loi de commande galvanostatique. En supposant les A.O. idéaux, le signal $e = E \cos \omega t$ délivré par l'analyseur de fonctions de transfert est converti en courant i par le galvanostat. Après passage par le sommateur qui introduit un déphasage de π , le courant est $i = + \frac{e}{R_3}$ (fig. 2). La réponse v est prélevée sur l'électrode de référence. Si on désigne par R_e la valeur de la résistance d'électrolyte comprise entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, la réponse v est donnée par

$$v = (Z + R_e) i = (Z + R_e) \frac{e}{R_3} \quad [2]$$

La connaissance de R_3 et la mesure de v permettent de tracer le diagramme d'impédance. La valeur de R_e donnée par la limite en haute fréquence de Z_m , confirme celle mesurée par la méthode de coupure (49).

b) Problèmes pratiques posés par l'utilisation de l'AFT

En pratique le niveau de v est trop faible pour attaquer l'AFT, il faut donc disposer d'un amplificateur à fort gain et à large bande passante (BP). Comme on ne disposait pas d'amplificateur à BP aussi large, les mesures d'impédances étaient faites en 2 étapes par division du domaine de fréquence en deux gammes, basses fréquences et hautes fréquences, chacune faisant intervenir un amplificateur différentiel (A.D.) particulier (7). Nous nous sommes attachés à palier, ce défaut en mettant au point un A.D. très large bande. Ce qui nous a amené à améliorer la bande passante (B.P.) de la chaîne de régulation. Par ailleurs, la mesure de l'impédance de l'interface devient très difficile, lorsque la résistance d'électrolyte est importante devant Z . Ainsi avons nous été amenés à concevoir une méthode originale de compensation de R_e .

I-2 ELABORATION D'UN AMPLIFICATEUR D'INSTRUMENTATION A LARGE BANDE, A GAIN ELEVE ET A FORT RAPPORT DE REJECTION DE MODE COMMUN

I-2-1 Performances recherchées

a) La bande passante

La bande passante (B.P.) doit être assez large pour permettre des mesures sans déphasage significatif jusqu'à 50 KHz. En tolérant un déphasage $\Delta\phi = 1^\circ$ à 50 KHz, nous calculons alors une BP à 3dB par octave voisine de 3 MHz pour

un A.O. du 1er ordre, c'est à dire pour un gain fonction de la fréquence f de la forme

$$G(f) = \frac{G_0}{1 + j \frac{f}{f_0}}$$

où G_0 est le gain en BF, f_0 la fréquence de coupure. Cette fréquence est de l'ordre de 6 MHz si l'A.D. a un gain du second ordre c'est à dire de la forme :

$$G = \frac{G_0}{(1 + j \frac{f}{f_0})^2}$$

ce qui est justement le cas comme nous le montrerons plus loin.

b) Le gain en BF

Le gain de l'A.D. doit être assez élevé pour que l'amplitude du signal d'analyse puisse rester assez faible de façon à respecter les conditions de linéarité. Etant donné l'ordre de grandeur des courants de polarisation dans la plupart des mesures, nous estimons qu'un gain variable jusqu'à 100 est suffisant.

c) Rapport de réjection en Mode Commun (R.R.M.C.)

D'autre part l'A.D. doit avoir un fort R.R.M.C. En effet, si e_1 et e_2 sont les entrées de l'A.D., G le gain différentiel et B le gain de mode commun, la sortie s s'écrit : $s = G(e_1 - e_2) + B(e_2 + e_1)$.

Le R.R.M.C. est défini (50) par le rapport

$$R.R.M.C. = \frac{G}{2B}$$

Si $e_1 = e_2 + e_d$ avec $e_d \ll e_2$, on a $s \approx G e_d + 2B e_2 = G e_d + B' e_2$ et $R.R.M.C. = \frac{G}{B'}$,

La réjection de mode commun (R.M.C.) est définie par

$$R.M.C. = 20 \log |R.R.M.C. |$$

Le signal utile est évidemment $e_d = e_1 - e_2$. Si e_d est au minimum égal à 1/100 du signal de mode commun e_2 , ce qui est largement vérifié en pratique, à la sortie de l'A.D. le signal est au moins égal à :

$$s = G e_d + B' 100 e_d$$

ou encore avec $G = 100$

$$s = 100 e_d + B' 100 e_d$$

$$\text{soit } s = 100 e_d (1+B')$$

La sortie utile est évidemment $100 e_d$. Nous estimons qu'en pratique une précision relative de $1/100$ est généralement suffisante : $\frac{\Delta s}{s} = \frac{1}{100}$ ce qui nous amène à tolérer au maximum $B' = 1/100$ d'où R.R.M.C. = 10^4 et R.M.C. = 80 dB.

I-2-2 Calcul des caractéristiques de l'A.D.

a) Calcul du gain

On sait que l'amplificateur à entrée différentielle et sortie non différentielle théorique le plus performant est le circuit symétrique appelé ampli d'instrumentation (50,51) représenté sur la fig. 3.

En supposant les A.O. idéaux,

$$s_1 = e_1(1+m) - mE_2 \text{ et } s_2 = e_2(1+m) - mE_1 \text{ or } E_1 \sim e_1 \text{ et } E_2 \sim e_2 \text{ d'où le gain en supposant les A.O. idéaux } G_o = \frac{s}{e_1 - e_2} = -k(1+2m) \quad [3]$$

b) Calcul de la bande passante

Le calcul détaillé porté en Annexe 2 conduit à l'expression suivante du gain de l'A.D.

$$G = \frac{s}{e_1 - e_2} = \frac{-k(1+2m)}{\left(1 + \frac{1+k}{Av}\right) \left(1 + \frac{1+2m}{Av}\right)}$$

où Av est le gain en boucle ouverte des A.O. Soit en tenant compte de l'équation [3]

$$G = \frac{G_o}{\left(1 + \frac{1+k}{Av}\right) \left(1 + \frac{1+2m}{Av}\right)} \quad [4]$$

Le gain en boucle ouverte Av , s'écrit si Av_o est le gain basse fréquence et f_o est la fréquence de coupure.

$$Av = \frac{Av_o}{1 + j \frac{f}{f_o}}$$

Ce qui conduit à

$$G = \frac{G_o}{\left(1 + j \frac{f}{f_1}\right) \left(1 + j \frac{f}{f_2}\right)} \quad [5]$$

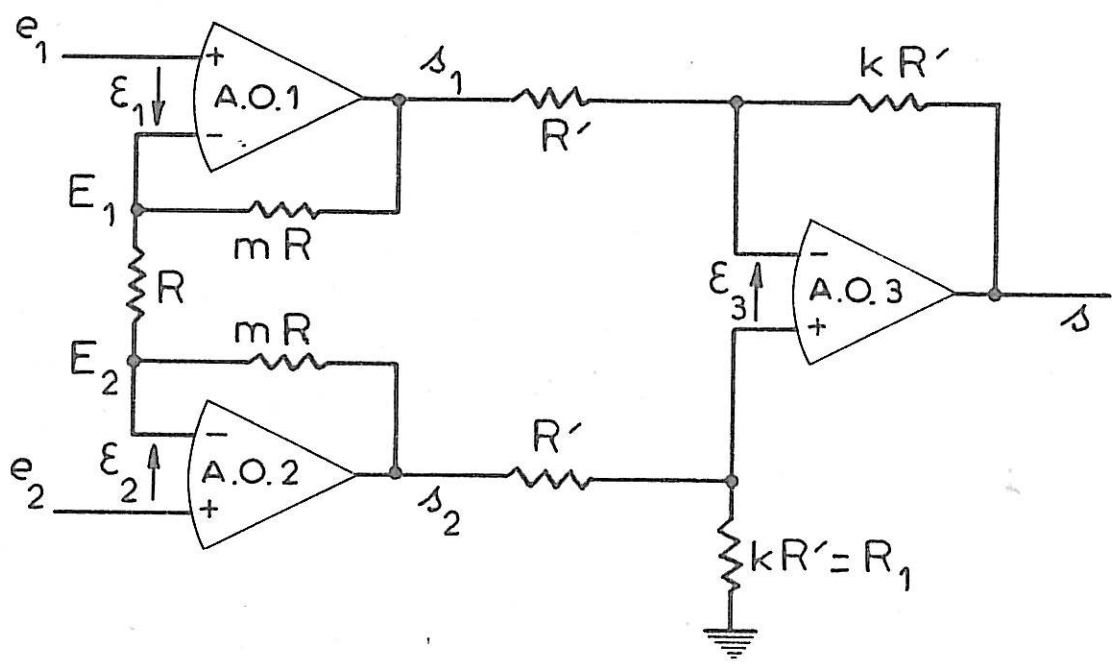


Fig. 3 - Ampli d'instrumentation - Schéma de principe

où les fréquences de coupure f_1 et f_2 sont données par :

$$f_1 = \left(1 + \frac{Av_0}{1+2m}\right) f_0 \text{ et } f_2 = \left(1 + \frac{Av_0}{1+k}\right) f_0 \quad [6] \text{ et } [7]$$

Un calcul simple permet de montrer que pour un gain G_0 fixé, le maximum de la BP est obtenu en faisant $f_1 = f_2$, ce qui conduit à $k = 2m$. En adoptant la valeur $G_0 = -110$, on est conduit aux valeurs $k = 10$, $m = 5$ ($G_0 = k(2m+1) = 10 \times 11 = 110$), l'ampli différentiel est alors du second ordre

$$\text{car } G = \frac{-110}{\left(1 + \frac{11}{Av}\right)^2} = \frac{-110}{\left(1 + \frac{11}{Av_0} + j\frac{11}{Av_0} \frac{f}{f_0}\right)^2} \quad [8]$$

$$\text{ou encore, puisque } \frac{11}{Av_0} \ll 1 \quad G = \frac{-110}{\left(1 + j\frac{11}{Av_0} \frac{f}{f_0}\right)^2}$$

c) Calcul du Rapport de Réjection de Mode Commun

Nous avons montré en annexe 2 que l'influence des R.R.M.C. des A.O. est négligeable. Par contre il est important d'annuler les erreurs de modes communs dues à la dispersion des éléments extérieurs aux A.O. Ainsi une partie de la résistance R_1 (fig. 3) sera variable et permettra d'annuler cette erreur de M.C. ; on disposera aussi en parallèle sur R_1 une faible capacité variable ($\approx 10\text{pF}$) permettant de compenser les déphasages des voies s_1 et s_2 . Enfin une parfaite symétrie à la conception du montage est très importante pour annuler l'erreur en M.C. des A.O. 1 et 2.

I-2-3 Réalisation pratique - Performances

a) Réalisation pratique

L'A.D. a été réalisé à partir d'A.O. Analog Devices A.D. 507 J. Ces derniers présentent un produit gain bande passante de 35 MHz, un gain basse fréquence Av_0 voisin de $1,5 \cdot 10^5$, un R.R.M.C. de 10^5 , des résistances d'entrée en M.C. et en M.D. très élevées (respectivement 1000 M Ω et 300 M Ω). Dans cette réalisation, nous avons tenu à respecter la symétrie du circuit en le cablant sur circuit imprimé double face. On donne en annexe 3 le schéma pratique de réalisation de l'A.D.

b) Performances

Les courbes de la fig. 4 représentent le gain G et le déphasage ϕ mesurés en mode différentiel. On note que le déphasage est meilleur que 1° (précision de l'analyseur de fonction de transfert) jusqu'à 80 KHz. Le gain G est pratiquement constant jusqu'à cette fréquence. Les courbes de gain et de déphasage mesurées en mode commun sont représentées sur la fig. 5. On remarque que la R.M.C. est supérieure à 80 dB pour les fréquences inférieures à 50 KHz. Notre ampli répond ainsi à toutes les contraintes que nous impose la mesure de l'impédance.

I-3 NOUVELLE METHODE POUR COMPENSER LA RESISTANCE D'ELECTROLYTE

Tous les montages avec correction de chute ohmique proposés dans la littérature, sont à réaction positive(45-47). Par suite, il existe une limite supérieure du taux de réaction positive, au delà de laquelle le système devient instable(45-47). En particulier, une compensation totale ou une surcompensation conduit à une instabilité. D'autre part, même avec une compensation partielle pas très élevée, voisine de 0,8, on est contraint en pratique, de se limiter à des bandes passantes étroites pour éviter de forts déphasages. Ainsi, la mesure d'impédance n'était pas possible dans le cas où la résistance d'électrolyte est importante devant l'impédance de l'interface. Ce cas se présente fréquemment aux courants élevés.

Dans ce mémoire, nous proposons une méthode de compensation de R_e , qui est basée sur un principe totalement différent des méthodes proposées jusqu'à présent. Cette méthode permet la compensation totale et même la surcompensation de R_e et il devient possible de mesurer des impédances d'interface très faibles devant la résistance d'électrolyte.

I-3-1 Principe de la méthode

a) Montage galvanostatique

L'idée de départ a été la recherche d'un montage de compensation de la résistance d'électrolyte qui ne fait pas intervenir une réaction sur la chaîne de régulation.

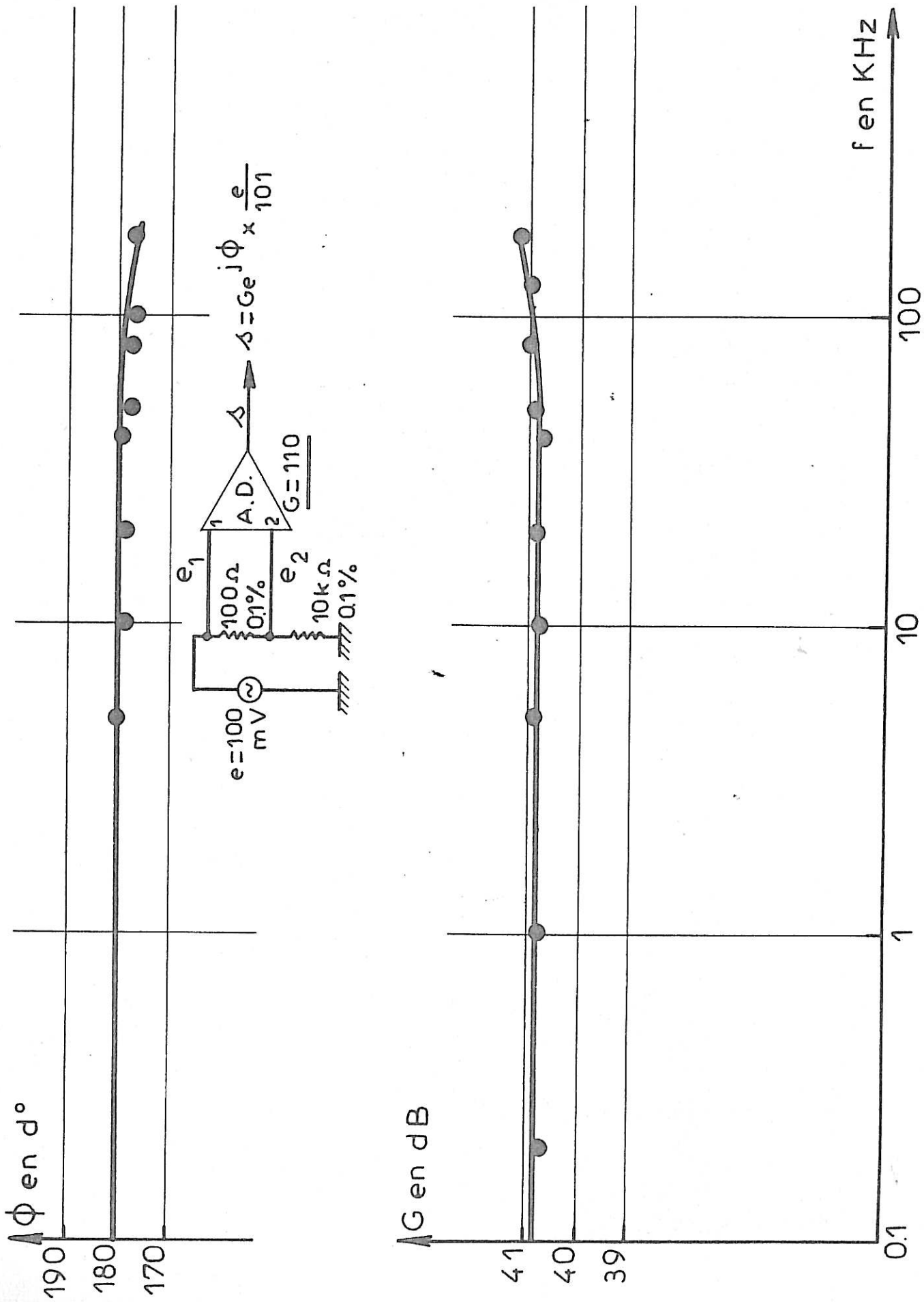


Fig.4 - Mesure du gain de l'A.D. (Module et phase).

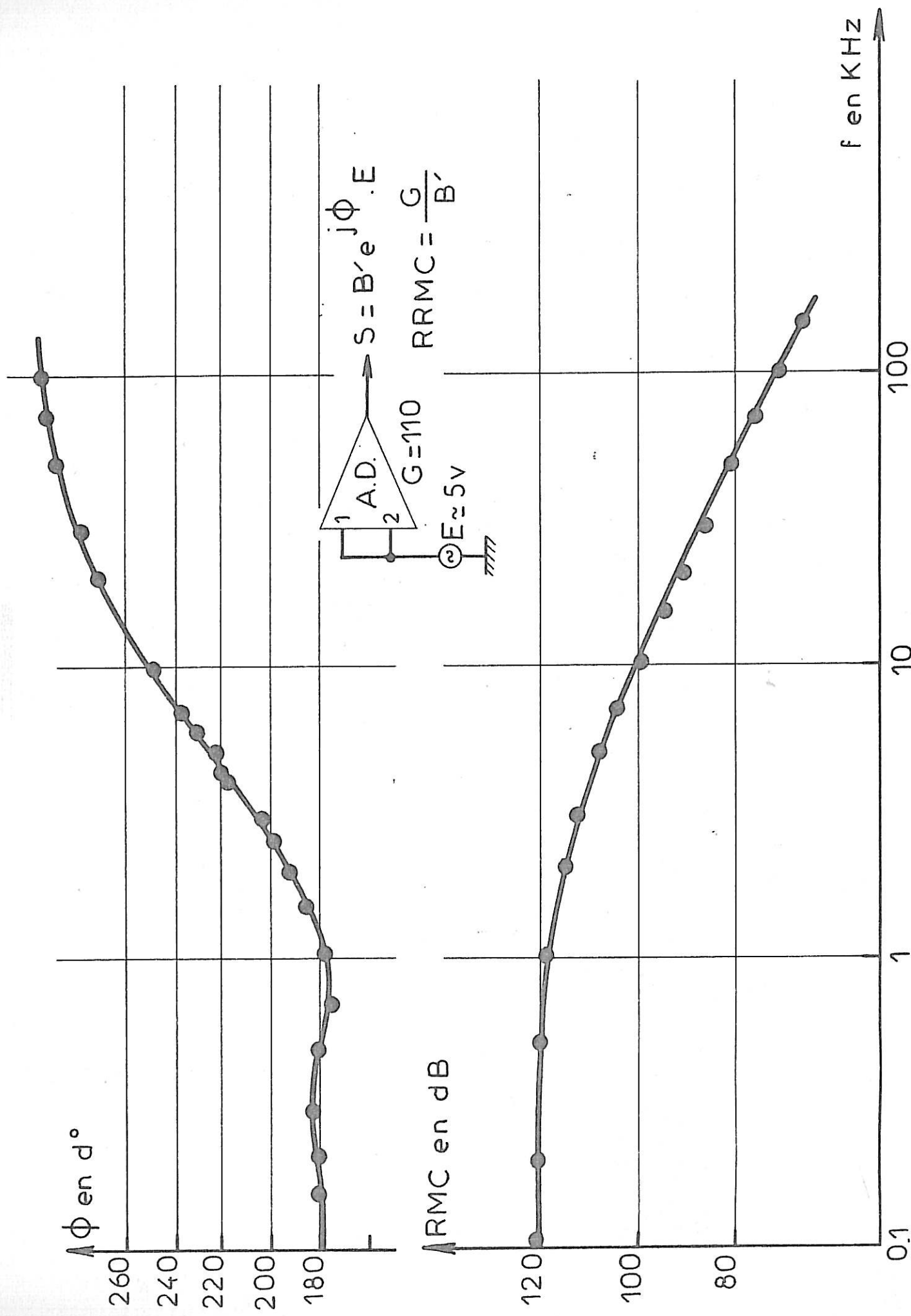


Fig. 5 - Mesure du RRM C de l'A.D. (Module et phase).

Au paragraphe I-1-2a, nous avons montré dans le cas de la régulation galvanostatique qu'on peut accéder au terme v par [2]

$$v = \left(\frac{R_e + Z}{R_3} \right) \cdot e = \frac{Z}{R_3} e + \frac{R_e}{R_3} e$$

le terme utile est $\frac{Z}{R_3} e$, et le terme nuisible est $\frac{R_e}{R_3} e$. Pour accéder au terme utile il suffit de retrancher à v un terme en phase avec e soit Ke .

Nous avons représenté sur la fig. 6a, le montage théorique pouvant effectuer une telle opération. L'amplificateur différentiel D1 permet de décaler la composante continue correspondant au potentiel de polarisation ; à sa sortie le signal est multiplié par G . L'amplificateur différentiel D2 permet de retrancher la quantité Ke au terme précédent. La sortie de la chaîne est alors $s = \left[\frac{GZ}{R_3} + \frac{GR_e}{R_3} - K \right] G_2 G_1 e$. En adoptant la valeur $K = K_0 = \frac{G_1 R_e}{R_3}$, la sortie s s'écrit $s = \frac{GZ}{R_3} e$, nous avons ainsi réalisé une compensation totale de R_e . Il y a également possibilité de surcompenser : En effet, il suffit de faire $K > K_0$. Etant donné que le système ne met pas en jeu de réaction positive, il est évident que l'action sur K ne perturbe pas la stabilité.

b) Montage potentiostatique

Il est important de remarquer que la méthode s'applique encore dans le cas du montage potentiostatique (fig. 6b). Le signal d'analyse e est appliqué au potentiostat donc $(R_e + Z)i = e$. L'amplificateur différentiel D1 permet d'avoir une quantité proportionnelle au courant, soit RGi et comme précédemment la chaîne D1 et D2 permet d'avoir $s = G_2 (G_1 e - KRGi)$

$$s = G_2 [G_1 (R_e + Z) i - KRGi]$$

$$s = G_2 [G_1 Z + G_1 R_e - KRG] i$$

Le choix de K permet de faire

$$G_1 R_e - K_0 R G = 0 \quad (K_0 = \frac{G_1 R_e}{RG})$$

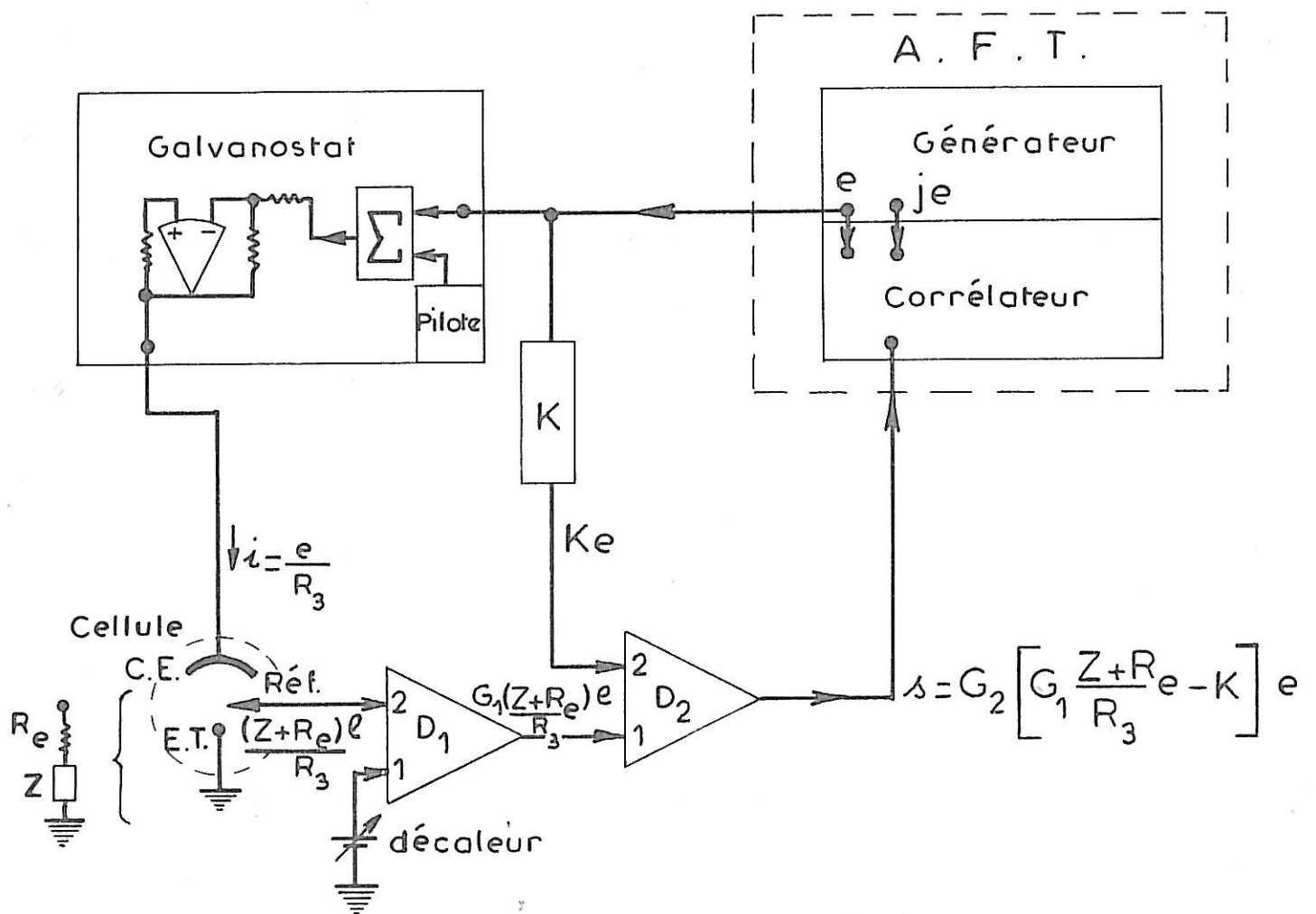


Fig. 6 a - Schéma de principe de la compensation de la résistance d'électrolyte - cas du montage galvanostatique.

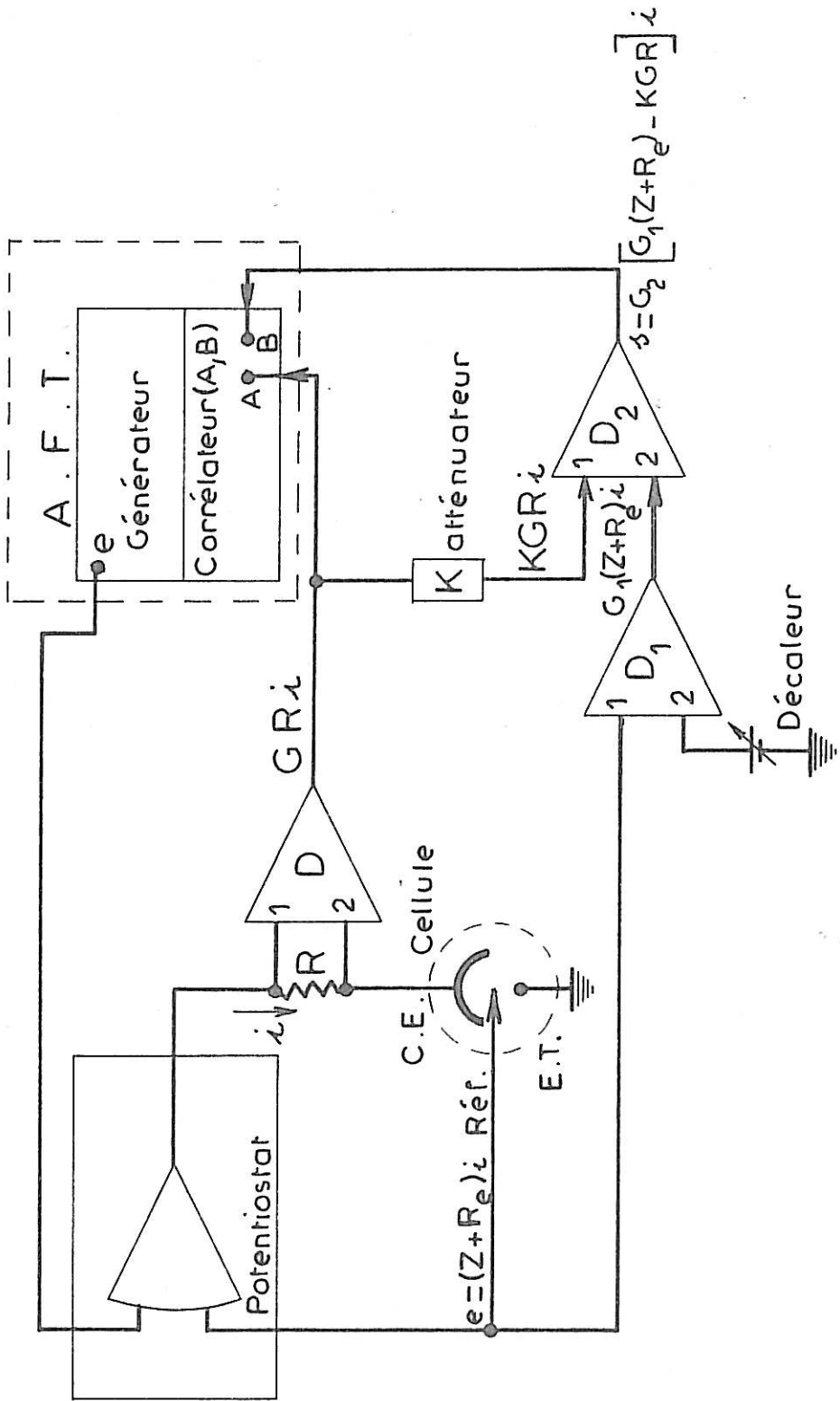


Fig.6 b - Schéma de principe de la compensation de la résistance d'électrolyte
 - cas du montage potentiostatique.

Dans ce cas le rapport de s avec la sortie de D donne $\frac{G_1 G_2}{RG} Z$. Pour pouvoir effectuer ce rapport, l'analyseur de fonction de transfert doit pouvoir corrélérer deux signaux externes. A titre indicatif, une telle opération peut être effectuée avec l'AFT Solartron 1170. Enfin remarquons que la surcompensation est obtenue en faisant $K > K_0$.

I-3-2 Performances

Il est évident que ce sont les performances des A.D. qui limiteront celles de la chaîne de compensation. L'A.D. 11 ne sert qu'à décaler la composante continue correspondant à la polarisation de l'interface, il n'y a pas de contrainte sur son T.R.M.C., ni sur la valeur de son gain, mais il doit posséder une large B.P.. Aussi nous avons adopté les A.D. Burr Brown (BB 3622 K) qui pour le gain 6 présentent une bande passante de l'ordre de 3 MHz à 3 dB par octave. Par contre l'A.D. D_2 , qui joue le rôle essentiel dans la compensation, doit être performant ; aussi nous avons adopté l'A.D. décrit au paragraphe I-2.

Le signal d'excitation e , délivré par l'analyseur de fonction de transfert est acheminé à la chaîne de compensation (D_1, D_2) par deux voies différentes. Pratiquement il pourrait se produire une rotation de phase parasite du signal e sur une voie par rapport à l'autre. Supposant par exemple, que sur la voie 2 le signal e subit une avance de phase de ϵ , il s'écrit alors $e \exp(j\epsilon)$ ou encore $e[\cos\epsilon + j \sin\epsilon] \simeq e[1 + j\epsilon]$ puisque $\epsilon \ll 0$. L'A.D. n°2 effectue alors la différence :

$$G_1 \frac{Z + R_e}{R_3} e - K e - j K \epsilon e$$

et on mesurera un terme d'erreur de valeur $j K \epsilon e$ qui est d'autant plus important que K est grand donc d'autant plus grand que la partie compensée de R_e est grande. Pour éviter ce défaut, nous proposons d'utiliser chaque fois que c'est nécessaire une faible capacité variable placée sur K et permettant de rattraper de tels déphasages. Sur la fig. 7, nous avons présenté les modules de la fonction de transfert de la chaîne de compensation, mesurés selon le montage de la fig. 6a dans lequel la cellule est remplacée par une résistance de précision de 3Ω . Les gains sont mesurés avec différentes valeurs de K , ou encore différents taux de compensation x ($x = \frac{\text{valeur compensée}}{3\Omega}$).

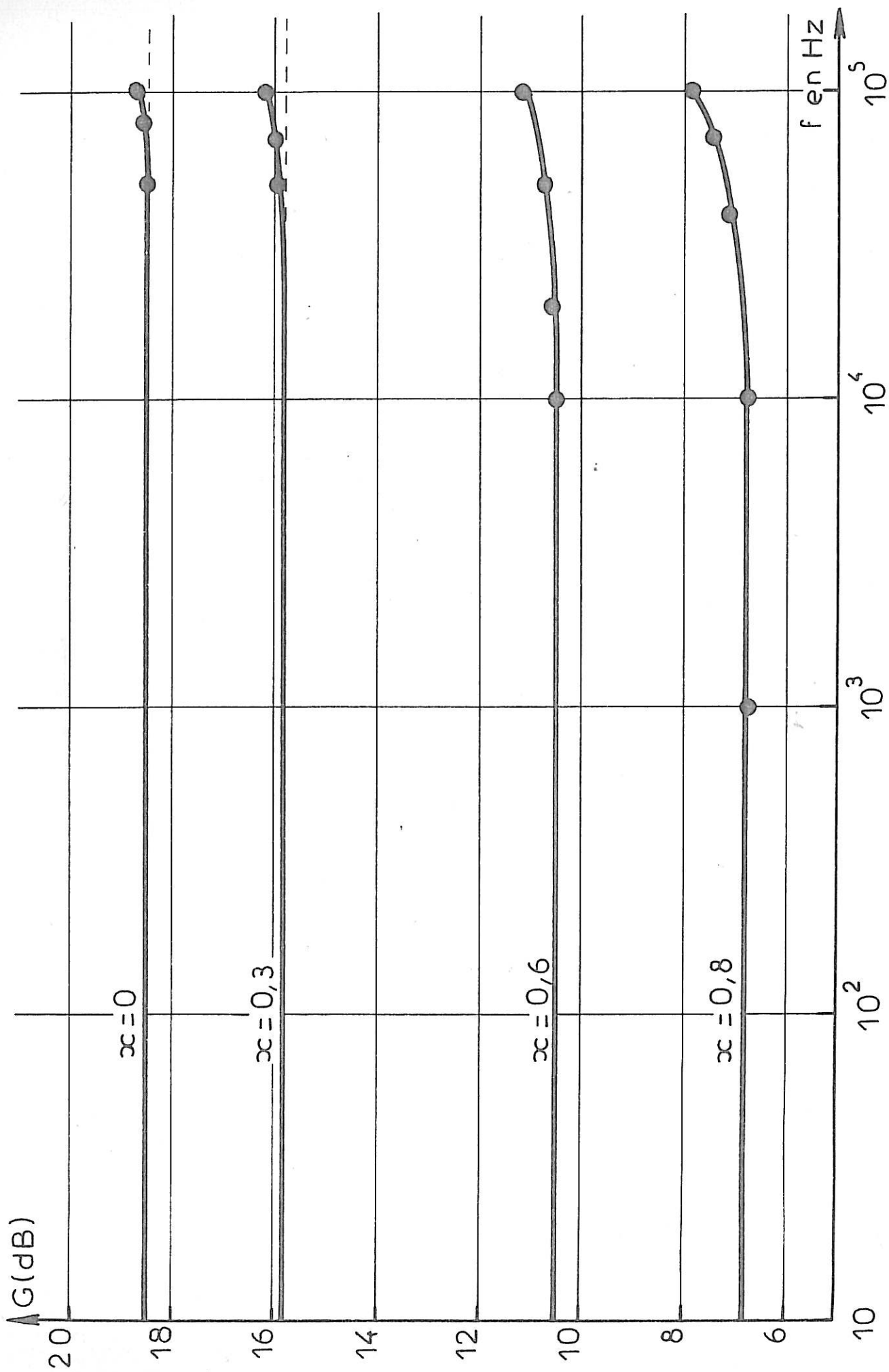


Fig.7 - Gain de la chaîne de compensation en fonction de la fréquence et du taux de compensation α .

On constate que jusqu'à la fréquence 10 KHz le gain reste constant quelque soit x même pour les valeurs non représentées de x et supérieures à l'unité. Par contre on remarque que la phase passe de 180° à 0° lorsque x devient supérieur à 1 (fig. 8) ; ce qui évident à prévoir, en effet ϕ dépend du signe de la différence de potentiel $(e_1 - e_2)$ à l'entrée de D2. On constate que la chaîne ne déphase pratiquement pas pour les fréquences inférieures à 10 KHz avec des taux de compensation inférieurs à 0,8 ou supérieurs à 1,4.

I-3-3 Utilisation pratique

Sur la fig. 9, nous avons représenté en fonction du taux de compensation x , les variations de la fréquence f pour laquelle le déphasage de la chaîne est de 1° . Ce tracé a été obtenu à partir des courbes d'évolution du déphasage de la chaîne en fonction de la fréquence pour différents taux de compensation (fig. 8). Dans l'espace (f, x) , on distingue alors deux régions, la première correspondant aux déphasages inférieurs à 1° et la deuxième aux déphasages supérieurs à 1° . Par exemple pour que la chaîne déphase de moins de 1° pour les fréquences inférieures à 10 KHz les taux de compensation doivent être inférieurs à 0,8 ou supérieurs à 1,4. D'autre part on voit que pour les fréquences inférieures à 30 Hz le déphasage de la chaîne est inférieure à 1° quelque soit x . En réalité, l'impédance de l'interface Z est en série avec la résistance d'électrolyte R_e . Si $R(Z)$ est la partie réelle de Z , et R_c la résistance compensée, le taux de compensation x est alors défini par $x = \frac{R_c}{R_e + R(Z)}$. Comme $R(Z)$ varie avec la fréquence, on voit que x varie aussi avec f . A titre d'exemple le diagramme (P) de la fig. 13 (chapitre II) a été obtenu en utilisant l'abaque de la figure 9. En adoptant $R_c = 0,6 R_e$ (soit $R_c = 1,8 \Omega$ puisque $R_e = 2,8 \Omega$ dans ce cas particulier) le taux de compensation x reste toujours inférieur à 0,6 ce qui nous a permis de mesurer toute la partie capacitive du diagramme d'impédance entre 20 KHz et $f_t = 200$ Hz. On en déduit la valeur maximale $R(Z)_{\max}$ de $R(Z)$ voisine de $0,5 \Omega$. A partir de f_t et de l'abaque de la fig. 9, on déduit un intervalle (x_1, x_2) de x voisin de $(0,97; 1,4)$ dans lequel ϕ est supérieur à 1° . Il est évident que pour les fréquences inférieures à f_t , cet intervalle (x_1, x_2) diminue, en particulier pour $f < 30$ Hz, (x_1, x_2) se réduit à zéro (voir fig. 9). Pour avoir $\phi < 1^\circ$ à 200 Hz, x doit rester extérieur à l'intervalle $(0,97; 1,4)$; ceci conduit à un intervalle interdit $[R_{c1}, R_{c2}]$ de R_c voisin de $[3,2\Omega; 3,4\Omega]$, calculé en utilisant la définition de x , $R_{c1,2} = x_{1,2} (R_e + R(Z)_{\max})$. En pratique on

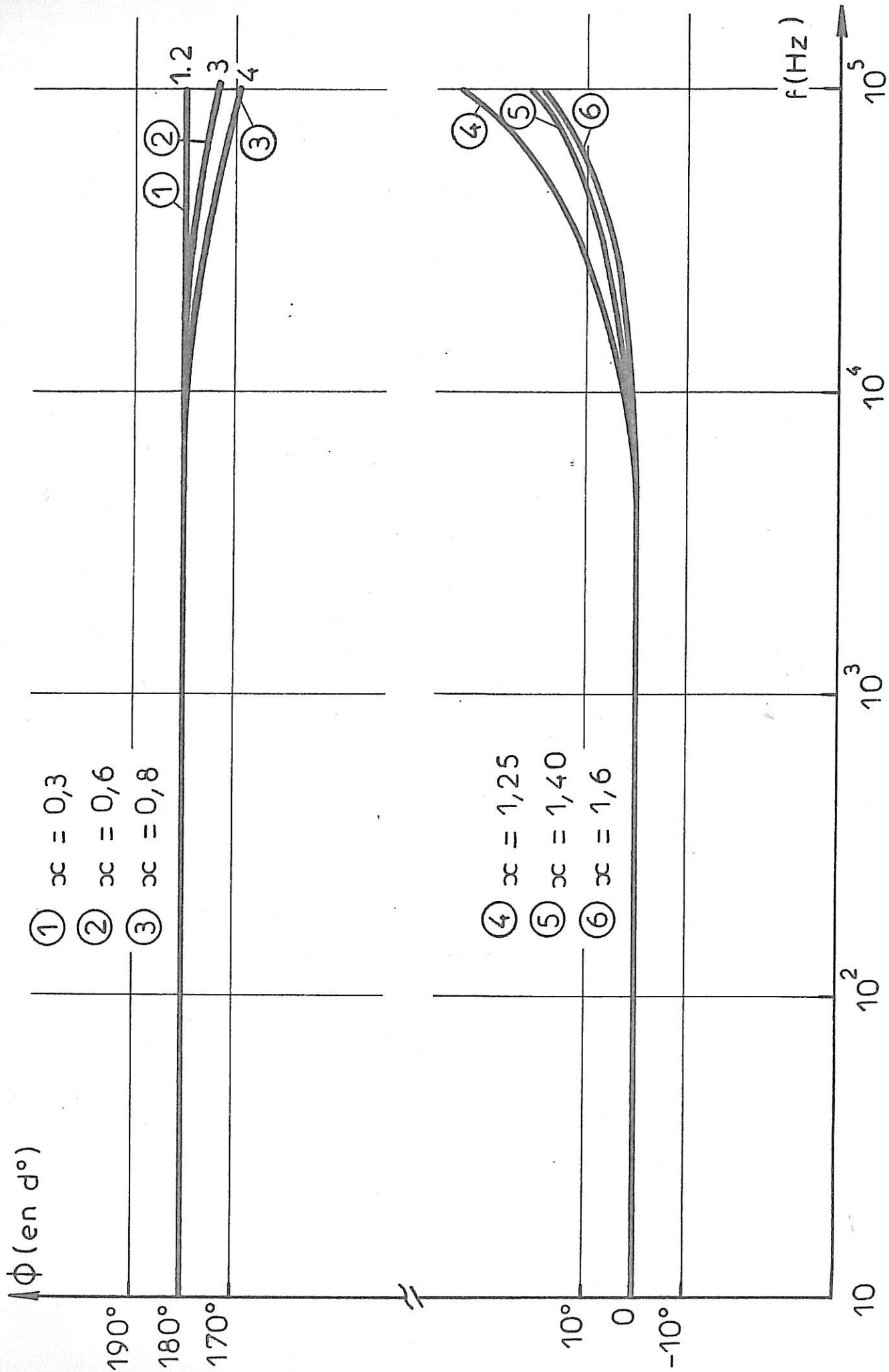


Fig.8 - Déphasages de la chaîne de compensation en fonction de la fréquence f et du taux de compensation α .

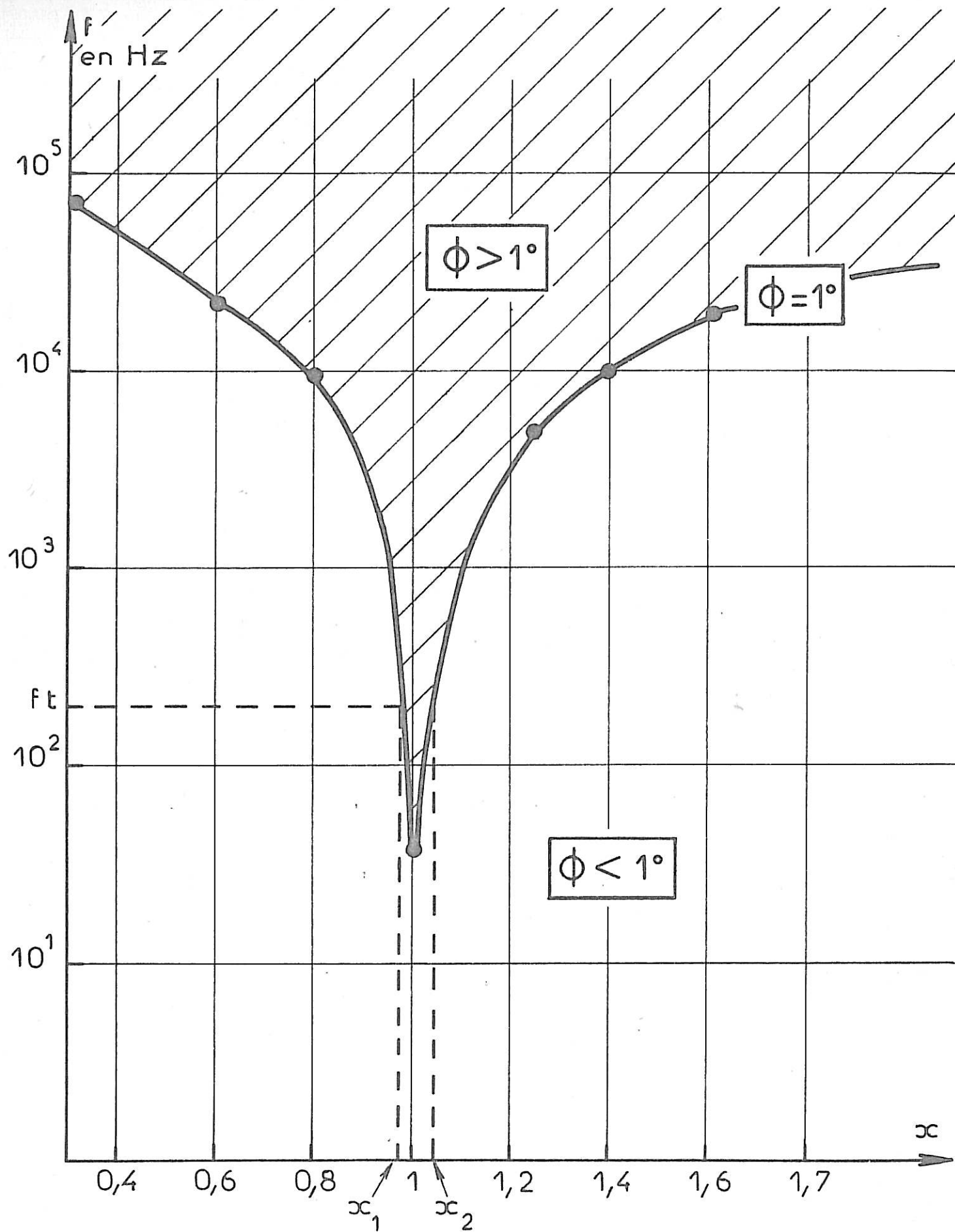


Fig. 9 -

choisira R_c tel que pour $x = 1$, $R(Z) = R_c - R_e$ correspond à une fréquence inférieure à 30 Hz, et tel que R_c reste inférieur à $R_{c_1} = 3,2 \Omega$. Nous avons adopté $R_c = 3,1 \Omega$, ce qui nous a permis d'obtenir avec précision la partie inductive du diagramme d'impédance. Ainsi nous sommes arrivés à mesurer des variations de l'impédance de l'ordre de $0,01 \Omega$ en série avec une résistance d'électrolyte de $2,8 \Omega$, ce qui correspond à une résolution voisine de $1/300$. Il est évident que l'abaque de la fig. 9 pourrait être exploitée différemment. Par exemple, dans le cas du diagramme L de la fig. 11 (Ch. II), la résistance d'électrolyte, non représentée, vaut 9Ω . Si on adopte $R_c = 17 \Omega$, x est égal à l'unité aux fréquences 900 et $0,015$ Hz. L'abaque de la fig. 9, montre que pour $f = 0,015$ Hz les déphasages de la chaîne de régulation sont inférieurs à 1° , par contre pour $f = 900$ Hz, les excursions de x doivent être supérieures à $1,1$ ou inférieures à $0,95$ pour avoir des déphasages $\phi < 1^\circ$. Ceci permet de mesurer avec précision tout le diagramme sauf la partie où $R_e + R(Z)$ vaut $0,95$ à $1,1$ de R_c soit 16 à 19Ω . Il est évident que pour avoir cette partie, il suffit de modifier R_c et prendre par exemple $R_c = 19 \Omega$. Cette méthode permet donc d'avoir avec le maximum de précision aussi bien la partie faradique que celle correspondant à la capacité de double couche.

CHAPITRE II

MECANISME DE L'ELECTROCRISTALLISATION DU ZINC

II-1 CONDITIONS EXPERIMENTALES

II-1-1 Solutions électrolytiques et cellule d'électrolyse

Nous avons choisi trois types d'électrolytes couramment utilisés dans l'industrie du zinc. L'un des électrolytes (Na_2SO_4 1M + ZnSO_4 1,5M) est employé dans la métallurgie du zinc, le second électrolyte utilisé est du type pile Leclanché (NH_4Cl 2,67M + ZnCl_2 0,72M) son pH est ajusté à 5,2, le troisième électrolyte est utilisé dans les accumulateurs (KOH 7M + ZnO 0,5 à 1,24M). Ce dernier milieu sursaturé en zinc a été préparé par dilution et refroidissement de solutions de ZnO dans KOH 21M obtenu préalablement à l'ébullition (29). Toutes les solutions ont été préparées à partir d'eau bipermutée et de produits "MERCK" purs pour analyse.

Pendant l'électrolyse, l'électrolyte est maintenu à $(26 \pm 0,2)^\circ\text{C}$, et l'atmosphère de la cellule est rendue inerte par barbotage d'argon. L'anode est une plaque de zinc de grande pureté (99,999) ; dans les solutions acides elle est remplacée par une grille de platine. L'électrode de référence, immergée dans l'électrolyte, est à deux compartiments séparés par un fritté, le compartiment contenant l'électrode au calomel est rempli de solution saturée de KCl , l'autre contient l'électrolyte de la cellule.

Le dépôt métallique est effectué sur la section droite d'un cylindre de zinc de surface $0,28 \text{ cm}^2$. La surface latérale du cylindre est isolée de l'électrolyte par un enrobage dans une résine type "Specifix". L'électrode, entraînée dans un mouvement de rotation uniforme autour d'un axe vertical, constitue un disque tournant, dont la vitesse peut varier entre 0 et 5000 tours/mn. Cette vitesse est toujours suffisamment élevée pour que la courbe densité de courant-tension soit indépendante de la vitesse de rotation, c'est à dire du transport par diffusion convective des espèces chimiques vers l'électrode. Afin d'obtenir une bonne reproductibilité des mesures, la surface de l'électrode est, avant chaque dépôt, polie mécaniquement sur du papier émeri (grade 600), puis plongée quelques secondes dans une solution d' HCl à 50%. Elle est ensuite rincée à l'eau bipermutée et utilisée immédiatement.

II-1-2 Détermination de la courbe courant-tension et de l'impédance

Etant donné qu'au cours de l'électrocristallisation du zinc, le courant varie très rapidement avec la polarisation cathodique (7,8), le tracé

de la courbe courant-tension (I-V) et la mesure de l'impédance ont été effectués dans des conditions galvanostatiques et avec les montages électroniques déduits au ch. I. A condition que le courant d'électrolyse imposé reste suffisamment faible, on sait éviter la croissance dendritique du zinc et maintenir des conditions stationnaires de l'électrocristallisation du métal. La tension V de l'électrode est mesurée et corrigée du terme de chute ohmique $R_e I$, où R_e est la résistance de l'électrolyte compris entre la cathode et l'électrode de référence. Ce terme de chute ohmique a été déterminé par une méthode de coupure (49) et à partir de la limite en haute fréquence de l'impédance. La précision, meilleure que 4%, est suffisante pour mettre en évidence une courbe courant-tension en forme de S.

II-1-3 Rendement de l'électrocristallisation

Pour effectuer l'électrocristallisation du métal dans des conditions reproductibles, il est nécessaire de ne pas sécher l'électrode avant de commencer la manipulation, ce qui interdit toute pesée avant l'électrolyse. Aussi les mesures de rendement ont-elles été réalisées avec une électrode constituée par une pastille de cuivre Johnson-Matthey (99,999) maintenue en contact électrique avec le cylindre de zinc tournant grâce à une gaine de matière plastique thermorétractable.

Après l'électrolyse, la pastille est séparée du cylindre de zinc. La masse de zinc déposée est ensuite obtenue par différence entre la masse de la pastille de cuivre revêtue du dépôt et la masse de cette pastille débarrassée du dépôt après dissolution dans HCl à 50%. Avant chaque pesée, la pastille est lavée à l'acétate d'éthyle, puis séchée sous vide. Les pesées, effectuées avec une électrobalance "Cahn Division", permettent de déterminer le rendement η avec une précision meilleure que 0,5%.

II-2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

II-2-1 Solution acide de sulfate

Sur la fig. 10, nous avons représenté, à titre d'exemple, les courbes courant-tension obtenues à l'abri de l'influence du transport de matière, avec

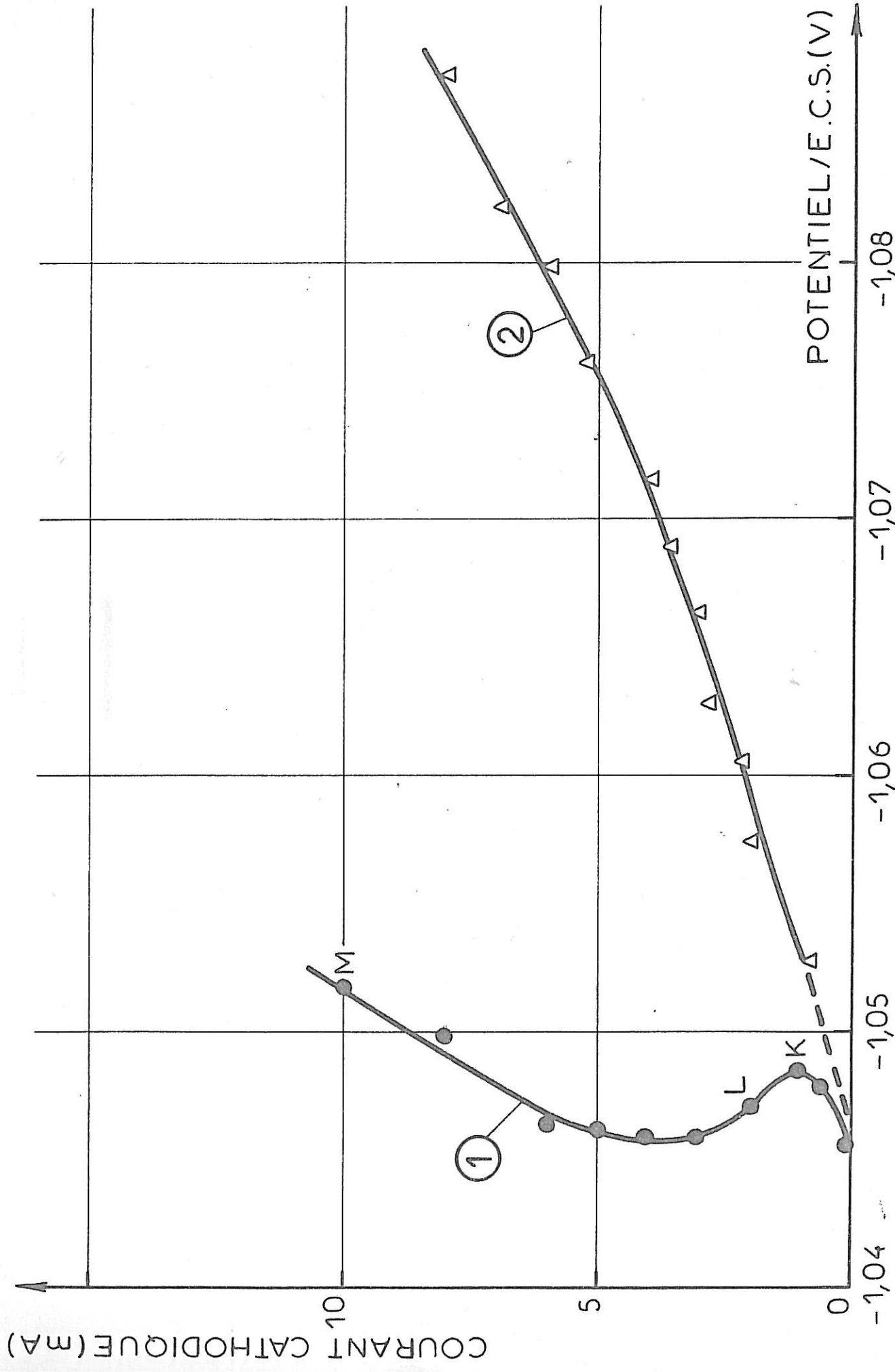


Fig.10 - Influence du pH - Na_2SO_4 1M; ZnSO_4 1,5M ① ● pH = 4,3 - ② △ pH = 2.

l'électrolyte sulfurique pour deux valeurs différentes du pH. Ces courbes ont été tracées avec des courants inférieurs à 10mA, limite au delà de laquelle les conditions ne sont plus stationnaires. A pH 4,3, la courbe 1 est en forme de S et on constate l'existence d'états stationnaires multiples, pour des potentiels compris entre - 1,045 et - 1,049 V/ECS. Par contre, à pH 2 (courbe 2), la courbe courant-tension est univoque. En même temps, elle est déplacée vers les polarisations cathodiques plus fortes. Le rendement η de l'électrocristallisation est une fonction croissante du courant. On constate par exemple qu'à pH 4,3, il vaut 0,97 à 1mA et qu'il reste pratiquement égal à l'unité dès que le courant dépasse 2mA. L'analyse des diagrammes d'impédance montre qu'en haute fréquence, l'impédance faradique est court-circuitée par la capacité de double couche, et l'impédance se réduit à la résistance de l'électrolyte R_e . Aux fréquences supérieures à 100 Hz environ on obtient une boucle capacitive voisine d'un demi-cercle qui correspond au circuit formé par la capacité de la double couche en parallèle avec la résistance de transfert R_t . En basse fréquence, l'impédance est inductive et on met en évidence trois constantes de temps.

A titre d'exemple, sur la fig. 11 est représentée l'évolution des diagrammes d'impédance $Z = R - jG$ avec le courant, observée à pH = 4,3. Les diagrammes (K), (L), (M) se rapportent respectivement aux points K, L et M de la courbe 1 de la fig. 10. La résistance d'électrolyte R_e , qui est prise comme origine des abscisses dans le plan complexe vaut ici $(9,0 \pm 0,1)\Omega$. L'extrapolation de la boucle capacitive détermine la résistance de transfert R_t . Cette boucle permet aussi de calculer la capacité de double couche et on obtient une valeur moyenne de $40\mu F/cm^2$ pour les diagrammes (K) et (L), et de $50\mu F/cm^2$ pour le diagramme (M). En basse fréquence, on constate sur tous les diagrammes que les 3 constantes de temps sont nettement séparées, car on distingue 3 boucles inductives. Par exemple sur le diagramme (L) les trois boucles se situent respectivement dans les gammes de fréquences 0 - 1 Hz, 1 - 10 Hz et 10 - 40 Hz environ. On constate enfin qu'en extrapolant chaque diagramme à fréquence nulle on retrouve la résistance de polarisation : en particulier, l'extrapolation du diagramme (L) conduit bien à une résistance négative.

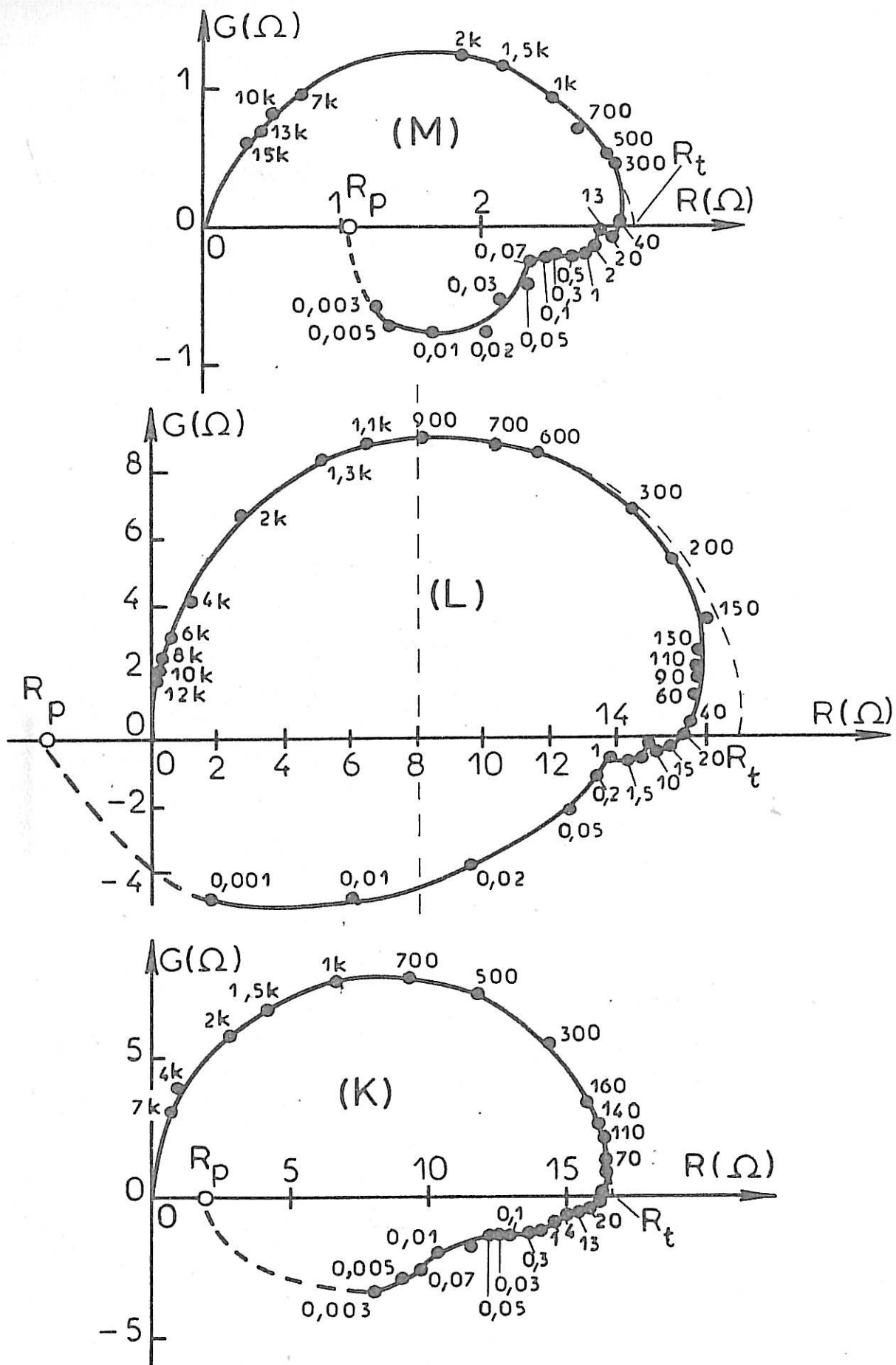


Fig.11 - Na_2SO_4 1M; ZnSO_4 1,5M

II-2-2 Electrolyte du type Pile Leclanché

Avec cet électrolyte, on peut déterminer la courbe courant-tension dans des conditions stationnaires tant que le courant ne dépasse pas 20mA environ. De plus dès que la vitesse de rotation de l'électrode dépasse 900 tours/mn, elle devient sans influence sur le tracé de la courbe courant-tension. A titre d'exemple, les courbes courant-tension obtenues pour deux valeurs différentes du pH ont été représentées sur la fig. 12a. La courbe 1 correspondant à pH 5,2 a une forme de S caractéristique des états stationnaires multiples entre $-1,057$ et $-1,059$ V/ECS. Comme en milieu sulfurique lorsque le pH diminue ces états stationnaires multiples disparaissent : ainsi à pH 2 (courbe 2) la courbe est univoque. En outre, contrairement à ce qu'on observe en milieu sulfurique, la diminution du pH entraîne un déplacement de la courbe courant-tension vers les polarisations cathodiques plus faibles. Comme dans le cas des électrolytes sulfuriques, on retrouve ici une augmentation du rendement η avec le courant. Cette évolution est illustrée par la fig. 12b où les 3 courbes courant-rendement correspondent respectivement aux trois valeurs 5,2 , 2 et 0,5 du pH. On voit qu'à courant donné, plus la solution est acide, plus le rendement est faible. Par exemple, à pH 5,2 (courbe 1') il atteint 1 dès que le courant dépasse 2mA, alors qu'à pH 0,5 (courbe 3') il est encore de 0.97 pour un courant de 20mA. La fig. 13 montre l'évolution des diagrammes d'impédance $Z = R - jG$ avec le courant, observée à pH 5,2. Les diagrammes (N) et (P) se rapportent respectivement aux points N et P de la courbe 1 de la fig. 12a. Dans ce milieu plus conducteur que l'électrolyte sulfurique, la résistance d'électrolyte vaut $(2,8 \pm 0,2)\Omega$. La valeur moyenne de la capacité en parallèle sur la résistance de transfert vaut respectivement 40 et 140 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ aux points N et P.

II-2-3 Solution alcaline de zincate

Les courbes 1 et 2 de la fig. 14, représentent les courbes courant-tension stationnaires obtenues à l'abri de l'influence du transport de matière avec l'électrolyte alcalin où la concentration en oxyde de zinc est respectivement 1,24 et 0,5 M. Ces courbes montrent qu'en milieu alcalin également l'électrocristallisation du zinc s'active très fortement avec la polarisation cathodique. On voit que cette activation est d'autant plus forte que la

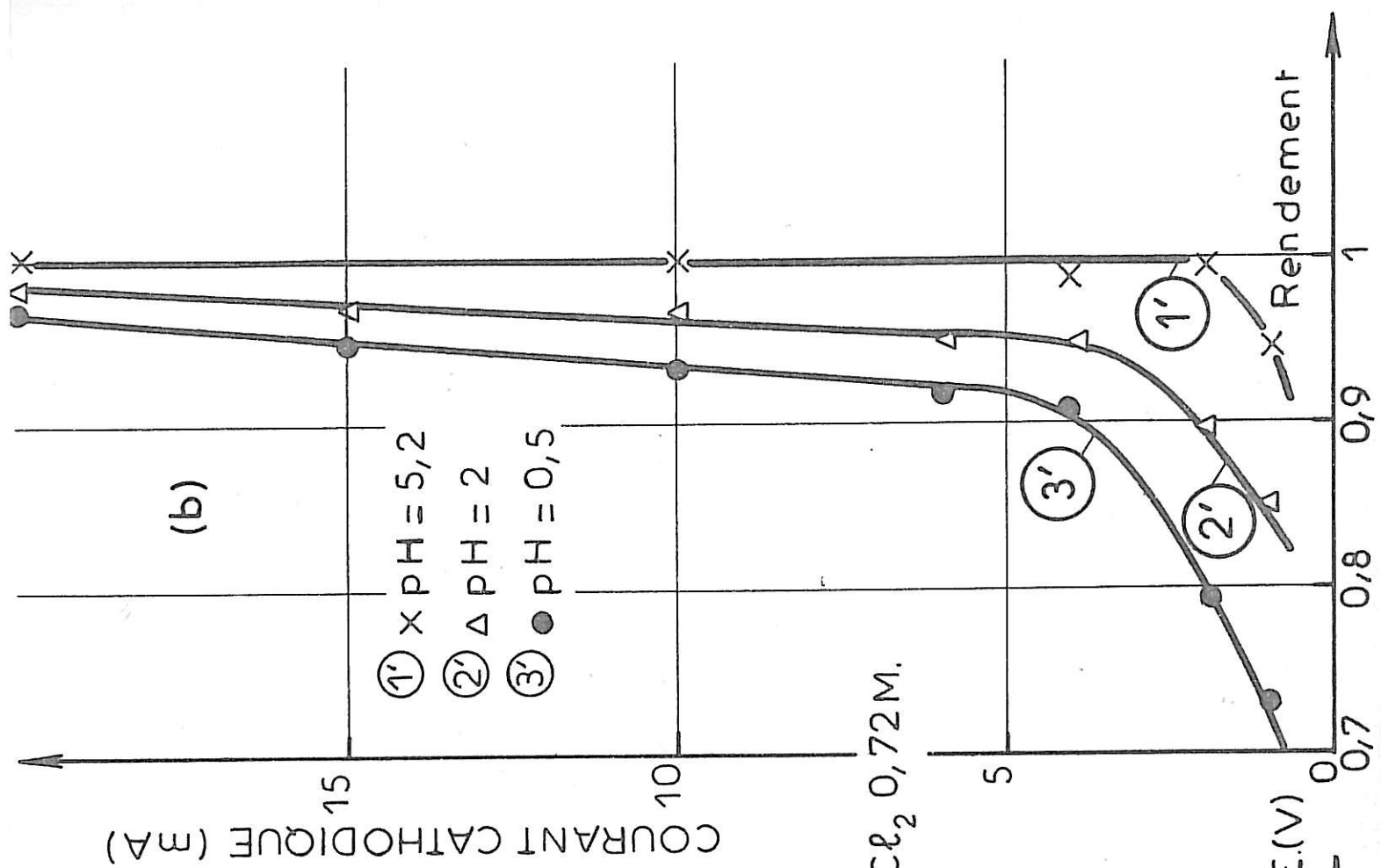
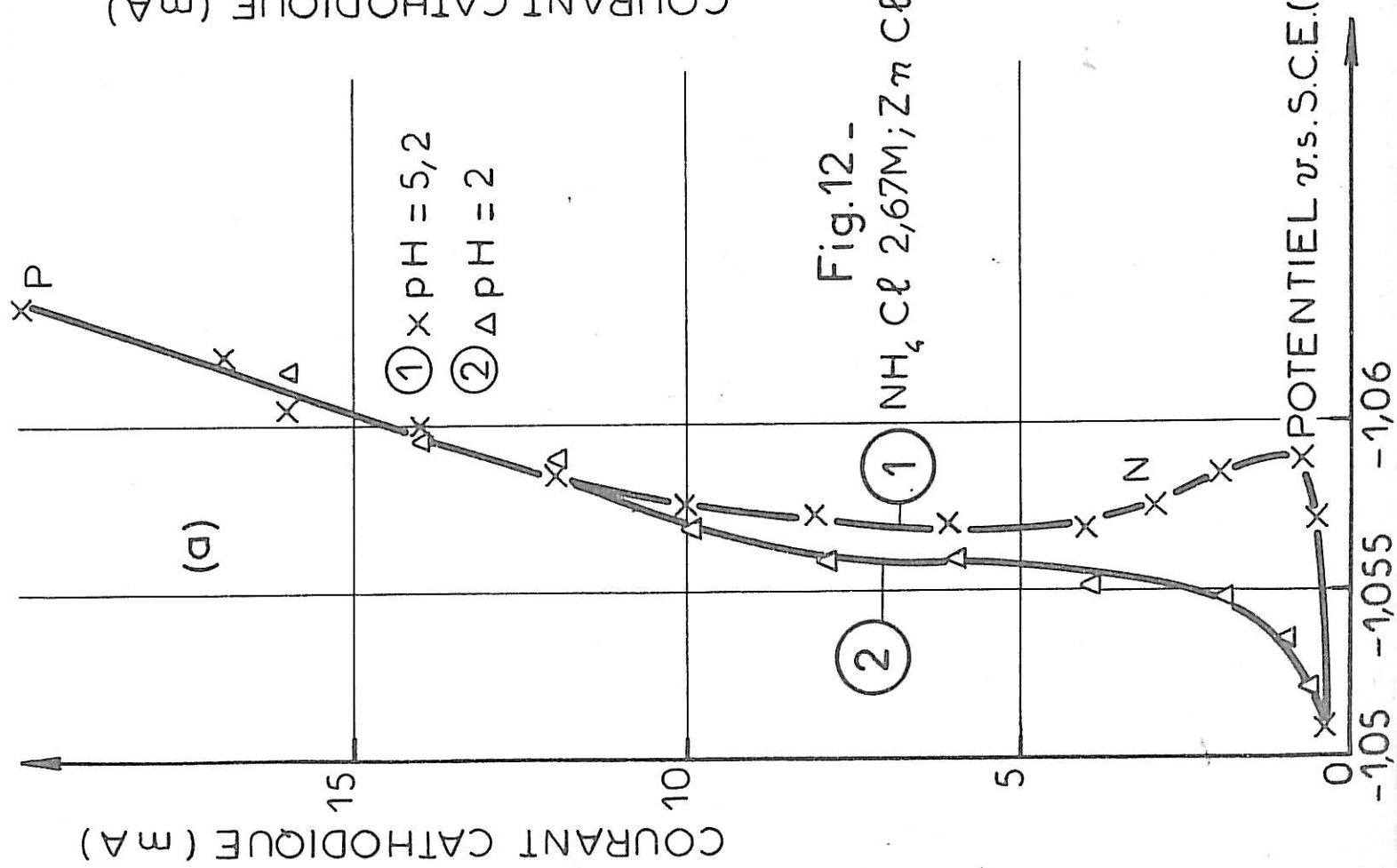


Fig.12 -

NH₄ Cl 2,67M; Zn Cl₂ 0,72M.

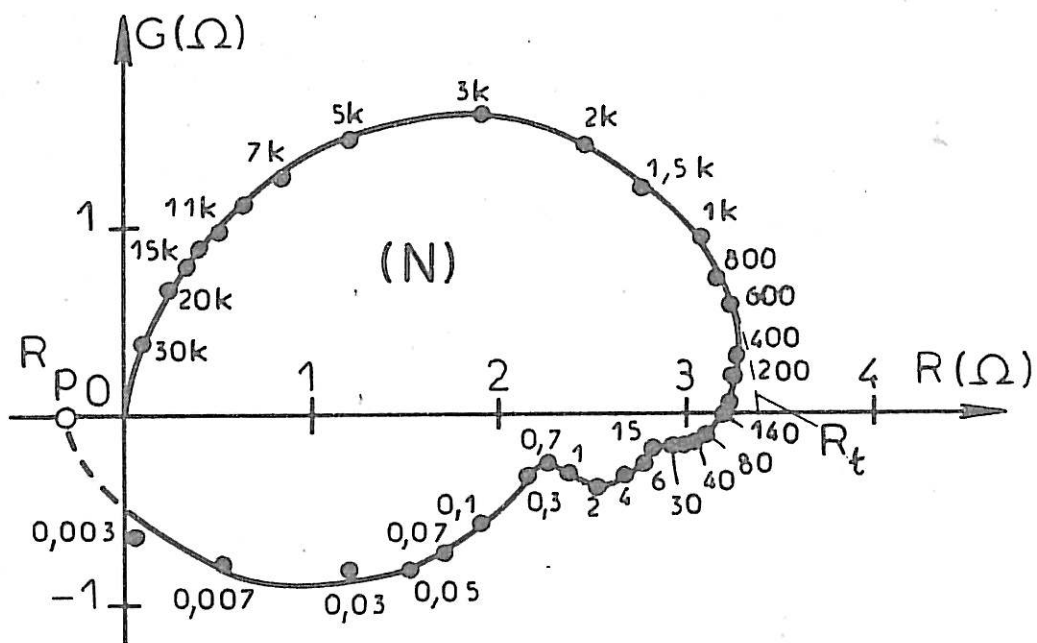
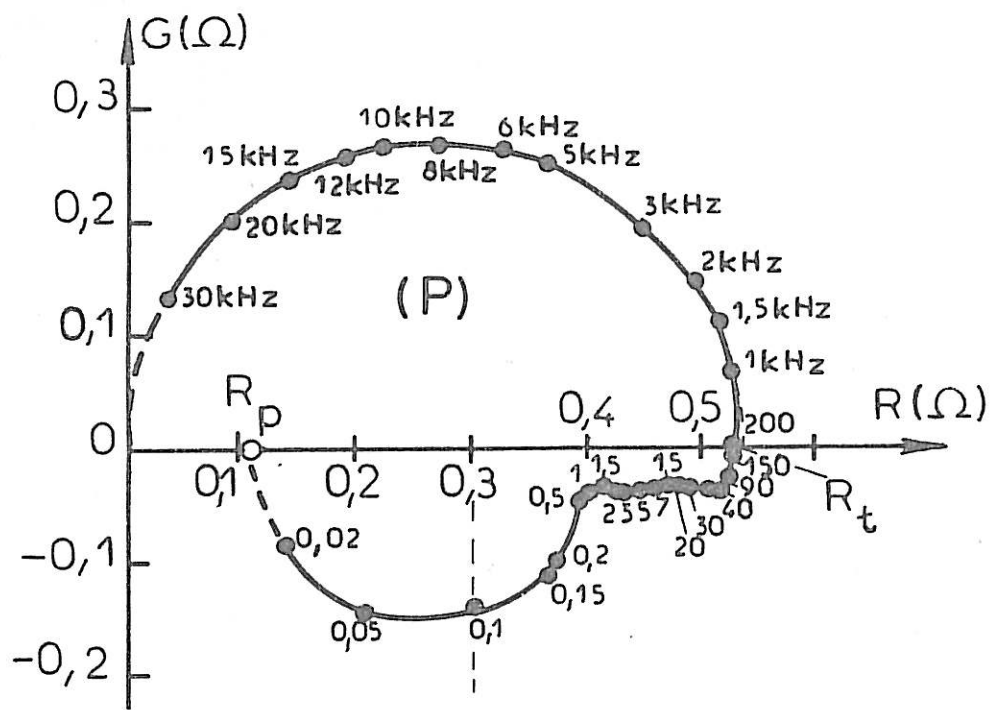


Fig. 13 - Impédances - $NH_4 Cl$ 2,67M; $Zn Cl_2$ 0,72M

COURANT CATHODIQUE (mA)

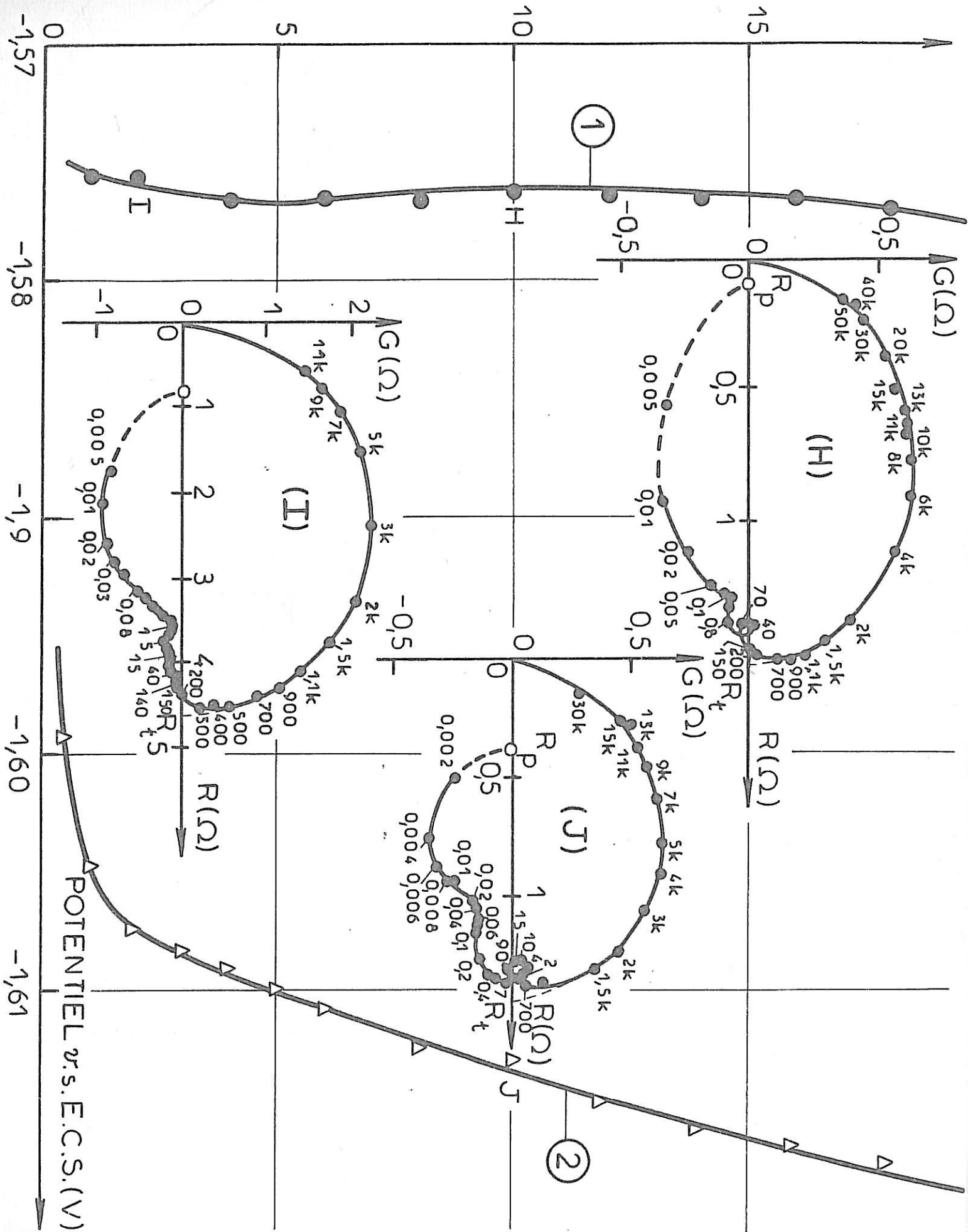


Fig.14 - KOH 7M; ZnO xM - ① ● x=1,2M ② Δ x=0,25M.

concentration en oxyde de zinc est plus grande dans l'électrolyte. Cette évolution de la courbe courant-tension avec la concentration est analogue à celle que nous avons observée en milieu Pile Leclanché (9). Les diagrammes d'impédance obtenus en milieu alcalin présentent aussi de grandes analogies avec ceux qu'on relève en milieu acide. En effet, la capacité de la double couche, calculée à partir des diagrammes (I), (J) et (H) présentés, à titre d'exemple sur la fig. 14 et correspondant aux points I, J et H, prend des valeurs moyennes, comparables à celles obtenues en milieu acide, puisqu'on obtient respectivement 40, 60 et 30 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. En outre, en basse fréquence, on retrouve le plus souvent l'existence des trois processus de relaxation à caractère inductif. Ainsi, les trois boucles inductives apparaissent nettement sur les trois diagrammes. Cependant, on constate sur ces diagrammes, l'existence d'une constante de temps supplémentaire d'origine faradique qui se manifeste par une quatrième boucle qui est soit inductive comme sur le diagramme (I), soit capacitive comme sur les diagrammes (H) et (J). Remarquons enfin qu'avec ces électrolytes alcalins, le rendement η de l'électrocrystallisation croît avec le courant d'une façon analogue à ce qui se passe en milieu acide. Par exemple, avec l'électrolyte de concentration 0,5 M en oxyde de zinc, le rendement η vaut 0,98 à 1mA, et demeure égal à l'unité dès que le courant dépasse 2mA.

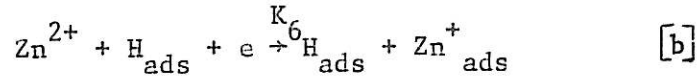
II-3 MODELE DE L'ELECTROCRISTALLISATION DU ZINC

II-3-1 Le schéma réactionnel

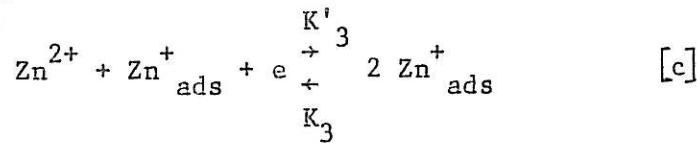
L'étude des courbes stationnaires (I-V) observées au cours de l'électrocrystallisation du zinc, aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique, a révélé l'existence d'états stationnaires multiples. Pour expliquer cette multiplicité des états stationnaires nous tiendrons compte dans le schéma réactionnel d'une étape autocatalytique. De plus, pour rendre compte de l'existence des trois processus de relaxation révélés par les mesures d'impédance en milieu acide, le modèle doit faire intervenir au moins trois intermédiaires de réaction. En plus du zinc monovalent et de l'hydrogène adsorbés admis dans la littérature, nous tiendrons compte de l'adsorption d'un anion A^- spécifique de l'électrolyte considéré. A l'interface, l'hydrogène s'adsorbe selon la réaction $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}_{\text{ads}}$ [a]

.../...

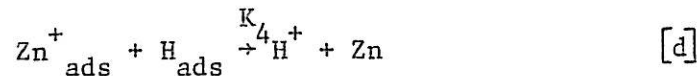
A partir de l'ion métallique Zn^{2+} qui peut être solvaté ou complexé, se forme l'adsorbat intermédiaire Zn^+_{ads} qui peut être aussi complexé au cours de la réaction :



catalysée par H_{ads} , et au cours de la réaction autocatalytique suivante



L'aboutissement au métal est réalisé par la réaction chimique



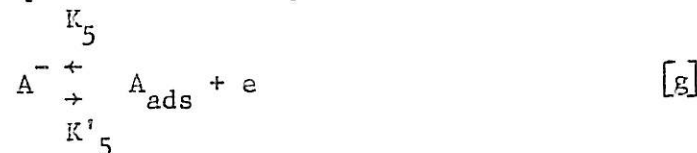
et par la réduction électrochimique



En plus de ces réactions, dont le couplage suffit pour engendrer des états stationnaires multiples de l'interface (37), nous tiendrons compte de la réaction de dégagement d'hydrogène



et de la réaction suivante correspondant à l'adsorption réversible de l'anion A^- spécifique de l'électrolyte.



II-3-2 Equations du système

Pour écrire les équations du système, nous admettrons les hypothèses suivantes :

- Les intermédiaires H^+_{ads} , Zn^+_{ads} et A^-_{ads} s'adsorbent selon l'isotherme de Langmuir.

- Les constantes de vitesse électrochimiques K obéissent à la loi de Tafel soit

.../...

$K = k \exp b V$ où $b = \frac{\alpha F}{RT}$ pour les réactions directes et $b = -\frac{(1-\alpha)F}{RT}$ pour les réactions inverses; α , F , R et T désignant respectivement le coefficient de transfert de la réaction cathodique, la constante de Faraday, la constante des gaz parfaits et la température absolue.

Si β_1 , β_2 et β_3 désignent les concentrations superficielles maximales des espèces H_{ads}^+ , Zn_{ads}^{2+} et A_{ads} ; θ_1 , θ_2 et θ_3 leur taux de recouvrement; $\beta_1\theta_1$, $\beta_2\theta_2$ et $\beta_3\theta_3$ sont alors les concentrations superficielles respectives des espèces H_{ads}^+ , Zn_{ads}^{2+} et A_{ads} . Le bilan de matière et le bilan d'électrons échangés à l'interface permettent d'écrire :

$$\beta_1 \frac{d\theta_1}{dt} = A_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) - A_2\theta_1 - A_4\theta_1\theta_2 \quad [9]$$

$$\beta_2 \frac{d\theta_2}{dt} = A_6\theta_1 - A_4\theta_1\theta_2 + (A_3 - A_7)\theta_2 - A'_3\theta_2^2 \quad [10]$$

$$\beta_3 \frac{d\theta_3}{dt} = A'_5(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) - A_5\theta_3 \quad [11]$$

$$\frac{J}{F} = (A_1 - A'_5)(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) + (A_2 + A_6)\theta_1 + (A_3 + A_7)\theta_2 - A'_3\theta_2^2 + A_5\theta_3 \quad [12]$$

où J est la densité de courant et où

$$A_1 = K_1[H^+] \quad A_2 = K_2\beta_1[H^+] \quad A_3 = K_3\beta_2[Zn^{2+}]$$

$$A'_3 = K'_3\beta_2^2 \quad A_4 = K_4\beta_1\beta_2 \quad A_5 = K_5\beta_3$$

$$A'_5 = K'_5[A^-] \quad A_6 = K_6\beta_1[Zn^{2+}] \quad A_7 = K_7\beta_2$$

II-3-3 Courbes courant-potentiel

Dans les conditions stationnaires, avec $\gamma = \frac{A'_5}{A_5 + A'_5} = \frac{1}{1 + A_5/A'_5}$,

$$\theta_3 = \gamma(1 - \theta_1 - \theta_2) \quad [13]$$

$$\theta_1 = \frac{A_1(1-\gamma)(1-\theta_2)}{A'_1(1-\gamma) + A_2 + A_4\theta_2} \quad [14]$$

$$\theta_2^3 + B\theta_2^2 + C\theta_2 + D = 0 \quad [15]$$

où les coefficients de l'équation [15] sont :

$$B = \frac{A_1(1-\gamma) + A_2}{A_4} - \frac{A_1(1-\gamma) + A_3 - A_7}{A'_3}$$

$$C = \frac{A_1}{A'_3} (1-\gamma) \left(1 + \frac{A_6}{A_4}\right) - (A_3 - A_7) \frac{A_1(1-\gamma) + A_2}{A'_3 A_4}$$

$$D = - \frac{A_1 A_6}{A'_3 A_4} (1-\gamma)$$

Dans ces conditions, la densité de courant stationnaire est :

$$\bar{J} = 2F \left[\theta_2 (A_7 + A_4 \theta_1) + A_2 \theta_1 \right] \quad [16]$$

et le rendement η de l'électrocrystallisation est :

$$\eta = \frac{\theta_2 (A_7 + A_4 \theta_1)}{\theta_2 (A_7 + A_4 \theta_1) + A_2 \theta_1}$$

Pour des valeurs convenables des paramètres, on trouve qu'il existe un domaine de potentiels où l'équation [15] a trois racines réelles comprises entre 0 et 1, auxquelles correspondent trois valeurs de θ_1 et de θ_3 , également comprises entre 0 et 1, et trois valeurs de \bar{J} . On obtient alors une courbe courant-tension stationnaire \bar{J} (V) en forme de S, comme celle qui est indiquée sur la figure 15a (courbe 1). Cette courbe a été calculée à l'aide d'un ordinateur avec les valeurs des paramètres A_i exprimées en $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ et b_i exprimés en V^{-1} suivantes :

$$\begin{aligned} A_1 &= 0,16591 \cdot 10^{-6} & A_2 &= 0,3 \cdot 10^{-9} & A_3 &= 0,8763 \cdot 10^{-7} \\ A'_3 &= 0,1229 \cdot 10^{-6} & A_4 &= 10^{-7} & \gamma &= 0,1 \\ A_6 &= 10^{-10} & A_7 &= 0,54 \cdot 10^{-7} \\ b_1 &= 19,3 & b_2 &= 29,3 & b_3 &= 33,8 & b'_3 &= 4,8 \\ b_5 &= 19,3 & b'_5 &= 19,3 & b_6 &= 19,3 & b_7 &= 38,6 \end{aligned}$$

Par contre, la courbe 2 de la même figure, qui correspond à un jeu de paramètres différent, n'a plus la forme d'un S. Elle a été obtenue à partir de la courbe 1, en multipliant par 10 les paramètres A_1 et A_2 , ce qui simule une diminution du pH d'une unité. Par conséquent, une diminution de pH

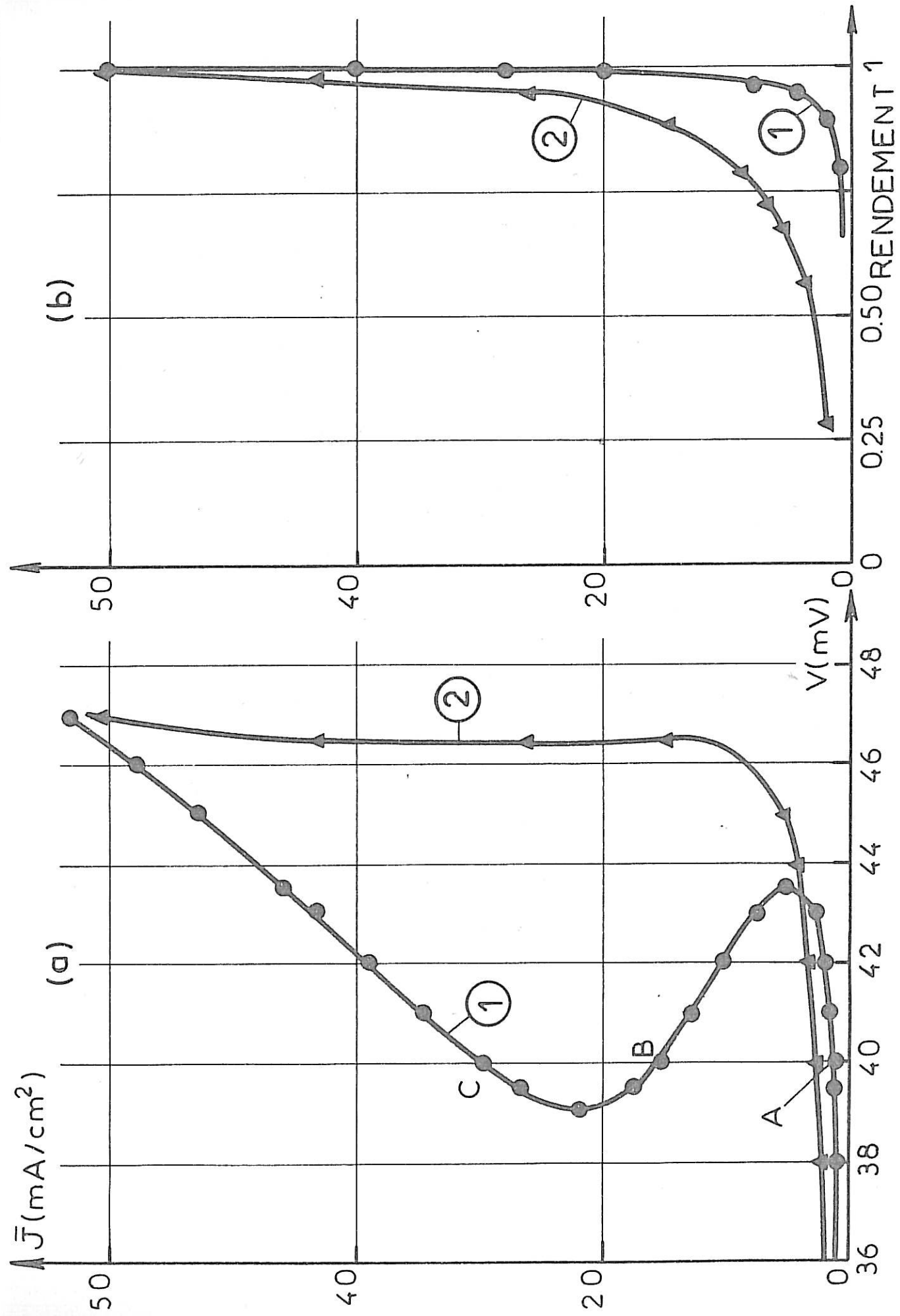


Fig.15 - Courbes simulées - Influence du pH.

de l'électrolyte tend à faire disparaître les états stationnaires multiples de l'interface. Corrélativement, on constate sur la figure 15a que la diminution de pH déplace la courbe courant-tension vers les surtensions cathodiques plus élevées, ce qui correspond à un effet inhibiteur de l'hydrogène adsorbé.

II-3-4 Impédance de l'électrode

Par définition, l'impédance faradique Z_F est donnée par $\frac{1}{Z_F} = \frac{\Delta J}{\Delta V}$. Comme $J = J(V, \theta_{i=1,3})$, à l'abri du transport de la matière dans la solution, on est conduit à :

$$\frac{1}{Z_F} = \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{\theta_i} + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial J}{\partial \theta_i} \right)_V \frac{\Delta \theta_i}{\Delta V} \quad [17]$$

Pour une excitation forcée ΔV de la forme $\Delta V = |\Delta V| e^{j\omega t}$ où $|\Delta V|$ reste très faible, la réponse du système est donnée par $\Delta \theta_i = |\Delta \theta_i| e^{j(\omega t + \phi)}$ (oscillation forcée). En remarquant que $\frac{d}{dt} \theta_i = \frac{d}{dt} (\theta_i + \Delta \theta_i) = \frac{d}{dt} \Delta \theta_i = j \omega \Delta \theta_i$, les équations [9], [10] et [11] permettent d'écrire le système qui conduit aux valeurs de $\frac{\Delta \theta_i}{\Delta V}$.

$$(j\omega\beta_1 + A_1 + A_2 + A_4\theta_2) \frac{\Delta \theta_1}{\Delta V} + (A_1 + A_4\theta_1) \frac{\Delta \theta_2}{\Delta V} + A_1 \frac{\Delta \theta_3}{\Delta V} = A_1 b_1 (1 - \sum_{i=1}^3 \theta_i) - A_2 b_2 \theta_2 \quad [18]$$

$$(A_4\theta_2 - A_6) \frac{\Delta \theta_1}{\Delta V} + (j\omega\beta_2 + A_4\theta_1 + 2A'_3\theta_2 + A_7 - A_3) \frac{\Delta \theta_2}{\Delta V} = A_6 b_6 \theta_1 + (A_3 b_3 - A_7 b_7) \theta_2 + A'_3 b'_3 \theta_2^2 \quad [19]$$

$$A'_5 \frac{\Delta \theta_1}{\Delta V} + A'_5 \frac{\Delta \theta_2}{\Delta V} + (j\omega\beta_3 + A_5 + A'_5) \frac{\Delta \theta_3}{\Delta V} = - [A_5 b_5 \theta_2 + A'_5 b'_5 (1 - \sum_{i=1}^3 \theta_i)] \quad [20]$$

D'autre part le terme $\left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{\theta_i} = \frac{1}{R_t}$ où R_t désigne la résistance de transfert, se calcule à partir de l'équation [12]

$$\frac{1}{R_t} = F \left[(A_1 b_1 + A'_5 b'_5) (1 - \sum_{i=1}^3 \theta_i) + (A_2 b_2 + A_6 b_6) \theta_1 + (A_3 b_3 + A_7 b_7) \theta_2 + A'_3 b'_3 \theta_2^2 + A_5 b_5 \theta_3 \right] \quad [21]$$

Les termes $\left(\frac{\partial J}{\partial \theta_i} \right)_V$ se calculent également à partir de l'équation [12]

$$\frac{\partial J}{\partial \theta_1} = F (A_2 + A_6 - A_1 + A'_5) \quad [22]$$

$$\frac{\partial J}{\partial \theta_2} = F (A'_5 + A_3 + A_7 - A_1 - 2A'_3 \theta_2) \quad [23]$$

$$\frac{\partial J}{\partial \theta_3} = F (A_5 + A'_5 - A_1) \quad [24]$$

En tenant compte de la capacité C de double couche électrochimique considérée en parallèle sur Z_F , nous sommes conduits à l'impédance Z de l'interface.

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_F} + j C \omega \quad [25]$$

A partir des états stationnaires de la courbe densité de courant-potentiel simulée (fig. 15a, courbe 1), et pour des valeurs convenables des paramètres A_5, β_1, β_2 et β_3 , il est possible d'obtenir une impédance Z inductive en basse fréquence. A titre d'exemple, nous avons présenté sur la fig. 16 les diagrammes d'impédance R - jG calculés aux points A, B et C de la courbe densité de courant-potentiel pour des valeurs des paramètres caractéristiques des points A, B et C et en introduisant les paramètres.

$$A_5 = 10^{-8} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}, \quad C = 25 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$$

$$\beta_1 = 1,36 \cdot 10^{-7} \text{ at.g.cm}^{-2}, \quad \beta_2 = 9,067 \cdot 10^{-11} \text{ at.g.cm}^{-2}, \quad \beta_3 = 8,16 \cdot 10^{-9} \text{ at.g.cm}^{-2}$$

Sur chaque diagramme paramétré en Hz, le demi cercle capacitif correspond au circuit formé par la capacité C en parallèle avec la résistance de transfert R_t . En basse fréquence, l'impédance faradique Z_F qui est inductive prédomine, et on observe trois constantes de temps correspondant à la relaxation des taux de recouvrement θ_1, θ_2 et θ_3 . La limite de Z_F à fréquence nulle coïncide avec la résistance de polarisation R_p donnée par la pente de la courbe densité de courant-tension stationnaire comme on le voit sur la fig. 15a (courbe 1), cette résistance est soit positive (points A et C) soit négative (point B).

II-4 DISCUSSION

Il est évident que les hypothèses sur lesquelles notre modèle repose et qui concernent le comportement de l'interface et les modalités de l'adsorption sont trop simples. En particulier, assimiler la surface active de l'électrode à un plan idéal, en négligeant toute rugosité tant à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle des gradins atomiques, constitue une approximation grossière. Or, on sait que la rugosité du dépôt de zinc dépend de la valeur du courant

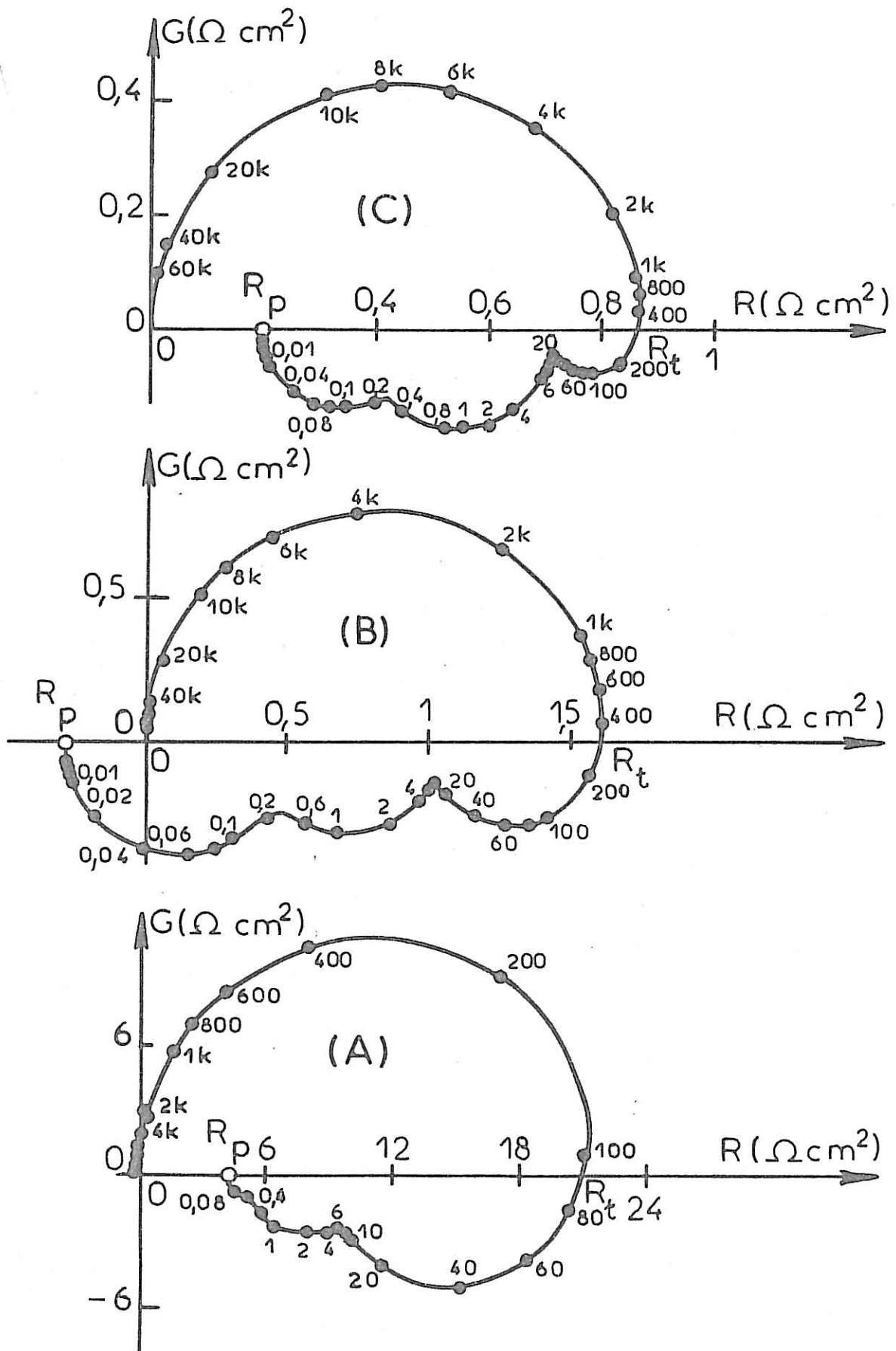


Fig.16 - Diagrammes d'impédance simulés.

A_3 et A_6) ne tend pas à rendre la courbe univoque. Ceci pourrait être dû au choix des valeurs relatives des paramètres A_i et b_i utilisés pour effectuer la simulation. Etant donnée la complexité de ce type de modèle liée au nombre de paramètres et à la non-linéarité des équations qui régissent le système, il est très délicat de s'assurer de l'optimalité d'un jeu de paramètres, bien que ceux-ci soient capables de rendre compte de l'ordre de grandeur du courant d'électrolyse et des éléments de l'impédance faradique. Il se pourrait également que l'effet de la concentration s'explique par un autre couplage des réactions hétérogènes entre elles. En particulier, nous avons montré, qu'il n'est pas nécessaire que la réaction [b] soit catalysée par H_{ads} pour expliquer l'impédance faradique inductive et l'existence des états stationnaires multiples (54).

Cependant, malgré ses imperfections liées probablement en partie aux hypothèses relativement simples sur lesquelles il repose, le modèle réactionnel présenté dans ce *mémoire* concorde avec certains faits essentiels relatifs à l'électrocristallisation du zinc qu'on obtient expérimentalement avec des milieux électrolytiques très différents.

Tout d'abord, ce modèle tient compte de l'influence du dégagement d'hydrogène sur le rendement η de l'électrocristallisation du métal. L'évolution du rendement en fonction du courant, qu'on observe expérimentalement, est tout à fait conforme à celle qui est prévue théoriquement et qui est représentée fig. 15b. En effet, tant en milieu alcalin qu'en milieu acide, on vérifie que η est une fonction croissante du courant (fig. 12b). De plus, l'étude expérimentale de η en fonction du pH de l'électrolyte est également en bon accord avec l'évolution qui est prévue par le modèle car les valeurs expérimentales confirment bien qu'une diminution de pH entraîne une diminution du rendement à courant constant (fig. 12b).

Le modèle, qui implique une étape interfaciale de type autocatalytique, prévoit également l'apparition d'états stationnaires multiples de l'interface, se traduisant par une courbe courant-tension en forme de S. En accord avec le modèle, après avoir éliminé l'influence de la diffusion convective, nous avons mis en évidence de telles courbes avec les deux électrolytes acides (fig. 10 et 12a) et même avec le milieu alcalin (fig. 14). En outre, une diminution de pH, réalisée avec l'électrolyte de type Pile Leclanché comme avec l'électrolyte sulfurique, fait disparaître les états stationnaires multiples et la

courbe courant-tension devient univoque (fig. 10 et 12a). Cet effet est aussi en bon accord avec l'évolution prévue par le modèle.

L'allure des diagrammes d'impédance que nous avons obtenue expérimentalement est également en bon accord avec le modèle théorique. En effet, avec les deux milieux acides et même avec le milieu alcalin où une constante de temps supplémentaire apparaît, on mesure en basse fréquence, une impédance inductive et on met en évidence les trois constantes de temps prévues. Celles-ci correspondent à la relaxation des recouvrements partiels de l'électrode par les trois espèces adsorbées que le modèle fait intervenir.

CHAPITRE III

INTERPRETATION DE LA STRUCTURATION SPATIALE DES DEFOTS ELECTROLYTIQUES

DE ZINC PAR UN COUPLAGE DIFFUSION SUPERFICIELLE-REACTIONS INTERFACIALES

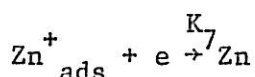
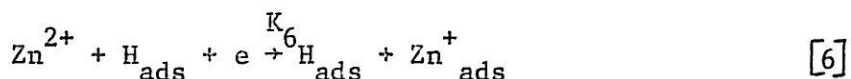
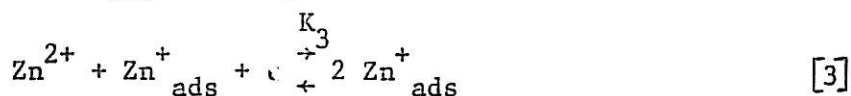
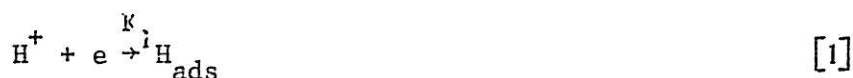
III-1 MODELE DE STRUCTURES DISSIPATIVES

En présence d'une réaction autocatalytique, il est connu qu'une interaction entre les vitesses de réactions chimiques et les flux de diffusion des intermédiaires de réaction peut donner naissance à une structuration spatiale d'un système dissipatif. Or le modèle de l'électrocristallisation du zinc qui rend compte de l'ensemble des résultats cinétiques exposés au chapitre II, fait justement intervenir une réaction autocatalytique. Aussi, par analogie avec les systèmes chimiques homogènes, étudions nous dans ce chapitre les conséquences d'un couplage entre la diffusion superficielle des adions et les vitesses des réactions interfaciales sur la croissance cristalline du métal (46).

III-1-1 Mise en équation

Afin de simplifier les calculs, nous admettrons les hypothèses suivantes :

a) Nous négligerons la présence de A^- , et nous ne tiendrons compte que de celle de H_{ads} et Zn^+_{ads} , qui comme nous l'avons montré, est essentielle pour expliquer l'apparition des états stationnaires multiples. Le modèle se réduit alors aux équations suivantes :



.../...

b) Nous ne tiendrons compte que de la diffusion de Zn^+_{ads} vers les sites de croissance. En effet dans un tel modèle, il n'est pas nécessaire d'envisager la diffusion superficielle de H_{ads} sur la surface, cet adsorbant se consommant par dégagement gazeux (réaction [2]), et par pénétration dans le métal. Ce dernier phénomène peut expliquer les inclusions d'hydrogène dans les dépôts électrolytiques (53).

c) Nous supposons que la diffusion superficielle de Zn^+_{ads} s'effectue selon une seule direction r et qu'elle obéit à la seconde loi de Fick.

Nous appellerons θ_1 et θ_2 les taux de recouvrement locaux de l'élément de surface $1 \times dr$ respectivement par les espèces H_{ads} et Zn^+_{ads} , θ_1 et θ_2 étant fonctions de r et de t . Et nous désignerons par β_1 et β_2 les concentrations superficielles maximales respectives des deux espèces. Dans ces conditions, la variation locale de H_{ads} , pendant le temps dt ($\beta_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial t}$) est égale à la différence entre la vitesse de formation de H_{ads} $A_1(1-\theta_1-\theta_2)$ et sa vitesse de disparition $A_4\theta_1\theta_2 - A_2\theta_1$. Les différents A_i $i=1,6$ sont définis comme au chapitre précédent. Le bilan de matière local relatif à l'espèce Zn^+_{ads} s'écrit d'une manière analogue, seulement Zn^+_{ads} peut diffuser, et il faut tenir compte de la contribution de la diffusion superficielle soit $D \frac{\partial^2 \beta_2 \theta_2}{\partial r^2} = D \beta_2 \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial r^2}$ où D est le coefficient de diffusion superficielle de Zn^+_{ads} . Les bilans locaux de matière conduisent au système d'équation aux dérivées partielles suivant :

$$\beta_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial t} = A_1 (1 - \theta_1 - \theta_2) - A_4 \theta_1 \theta_2 - A_2 \theta_1$$

$$\beta_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial t} = A_6 \theta_1 - A_4 \theta_1 \theta_2 + (A_3 - A_7) \theta_2 - A'_3 \theta_2^2 + \beta_2 D \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial r^2} \quad [26]$$

Si J est la densité de courant locale, le bilan local d'électrons s'écrit :

$$J = F [A_1(1-\theta_1-\theta_2) + (A_2+A_6)\theta_1 + (A_3+A_7)\theta_2 - A'_3\theta_2^2] \quad [27]$$

Dans les conditions stationnaires, $\frac{\partial \theta_1}{\partial t} = \frac{\partial \theta_2}{\partial t} = 0$; θ_1 et θ_2 dépendent alors uniquement de r , et ils sont donnés par le système suivant :

$$A_1 (1 - \theta_1 - \theta_2) - A_2 \theta_1 - A_4 \theta_1 \theta_2 = 0$$

$$A_6 \theta_1 - A_4 \theta_1 \theta_2 + (A_3 - A_7) \theta_2 - A'_3 \theta_2^2 + \beta_2 D \frac{d^2 \theta_2}{dr^2} = 0$$

qui conduit aux équations :

$$\theta_1 = \frac{A_1 (1 - \theta_2)}{A_1 + A_2 + A_4 \theta_2} \quad [28]$$

$$\frac{d^2 \theta_2}{dr^2} = \frac{1}{\beta_2 D} \left[(A_4 \theta_2 - A_6) A_1 \frac{1 - \theta_2}{A_1 + A_2 + A_4 \theta_2} - (A_3 - A_7) \theta_2 + A'_3 \theta_2^2 \right] \quad [29]$$

III-1-2 Résolution numérique

L'équation différentielle du second ordre [29] que nous sommes conduits à résoudre n'admet pas de solution analytique évidente. Aussi avons-nous fait appel à une méthode de résolution numérique. La résolution de l'équation différentielle du second ordre est équivalente à celle du système différentiel du premier ordre suivant.

$$\frac{d\theta_2}{dr} = y,$$

$$\frac{dy}{dr} = \frac{1}{\beta_2 D} \left[(A_4 \theta_2 - A_6) A_1 \frac{1 - \theta_2}{A_1 + A_2 + A_4 \theta_2} - (A_3 - A_7) \theta_2 + A'_3 \theta_2^2 \right]$$

Pour résoudre ce système, nous avons adopté la méthode de Runge Kutta (55). Cette méthode utilisée avec 4 approximations successives, conduit à une erreur sur $\theta_2(r)$ de l'ordre de h^5 , si h est le pas de calcul utilisé (55).

Dans le cas particulier où il n'y a pas de diffusion superficielle des adions ($D=0$), l'équation [29] devient indépendante de r . Chaque état stationnaire θ_2 est alors uniforme ($\frac{d\theta_2}{dr}=0$), et on retrouve l'équation du 3e degré qui avec des paramètres A_i et b_i convenables, conduit à des états stationnaires multiples. Dans ces conditions, la courbe stationnaire densité de courant-potentiel $\bar{J}(V)$ a la forme d'un S, comme celle qui est représentée sur la fig 18a. Cette courbe a été calculée avec les paramètres b_i (en V^{-1}) suivants :

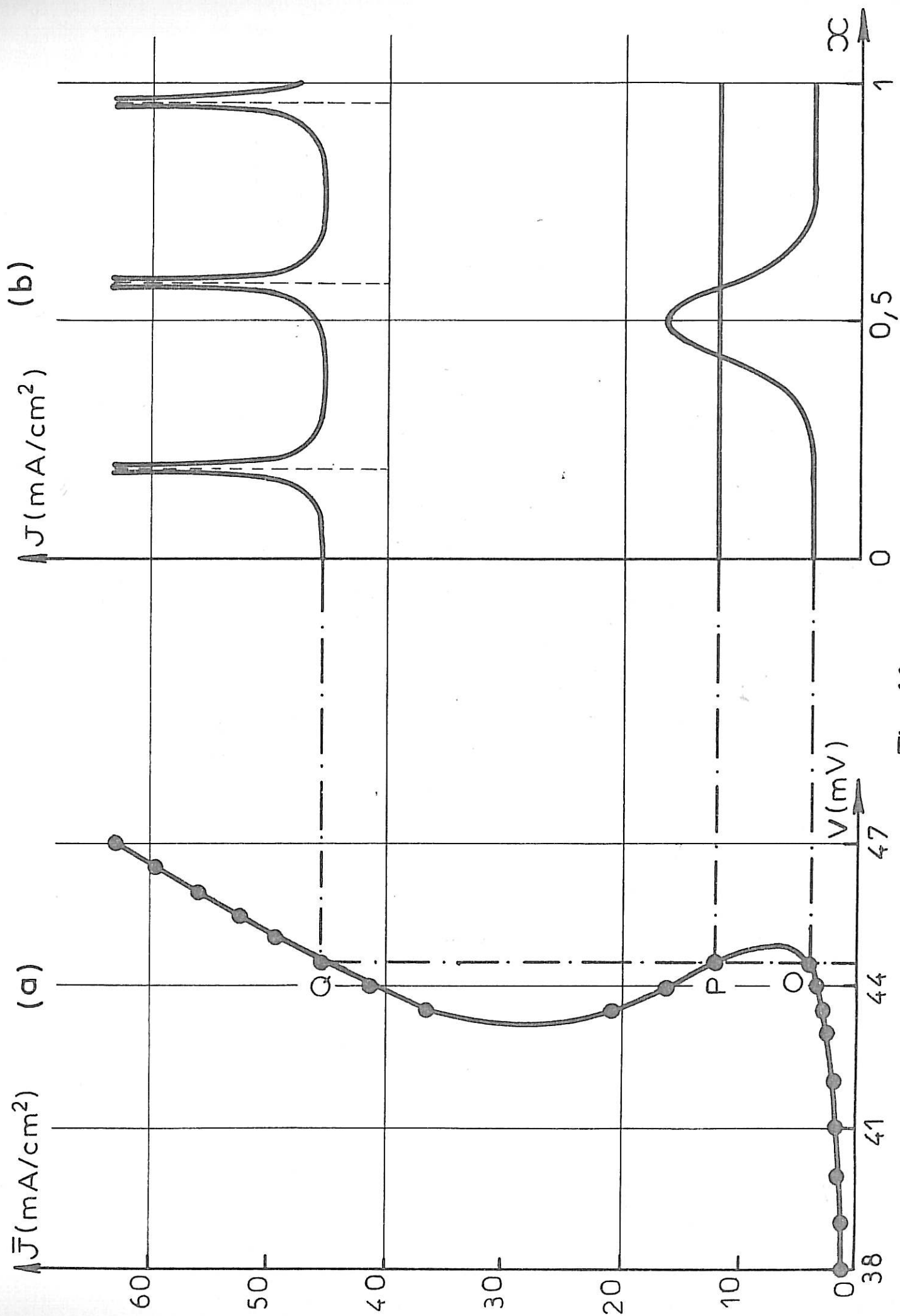


Fig.18

$$b_1 = 19,3 \quad b_2 = 29,3 \quad b_3 = 33,8$$

$$b'_3 = 4,8 \quad b_6 = 19,3 \quad b_7 = 38,6$$

et avec, pour $V = 0$, les paramètres A_i (en $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) suivants :

$$A_1 = 0,11061 \cdot 10^{-6} \quad ; \quad A_2 = 0,3 \cdot 10^{-9} \quad ; \quad A_3 = 0,8763 \cdot 10^{-7}$$

$$A'_3 = 0,1229 \cdot 10^{-6} \quad ; \quad A_4 = 10^{-7} \quad ; \quad A_6 = 10^{-10} \quad ; \quad A_7 = 0,54 \cdot 10^{-7}$$

Dans le cas général ($D \neq 0$), l'intégration du système différentiel, avec des conditions initiales correspondant à l'état stationnaire uniforme - $(\theta_2)_{r=0} = \bar{\theta}_2$ et $(\frac{d\theta_2}{dr})_{r=0} = 0$ -, conduit à une distribution périodique du taux de recouvrement stationnaire $\theta_2(r)$. L'équation [28] permet d'en déduire une distribution $\theta_1(r)$. On observe alors, selon la direction r des ondes de concentration successives relatives à Zn_{ads}^+ et à H_{ads} . Lorsque la concentration de Zn_{ads}^+ est maximale, celle de H_{ads} est minimale et inversement. La connaissance de $\theta_1(r)$ et $\theta_2(r)$ permet de calculer une distribution de la densité de courant $J(r)$ par l'équation [27]. La distribution $J(r)$ obtenue est également périodique. $J(r)$ est maximale, lorsque $\theta_2(r)$ est maximale, c'est à dire que la densité de courant est élevée dans les régions à forte concentration en Zn_{ads}^+ . Avec les conditions initiales choisies en chaque point de la courbe $\bar{J}(V)$, on constate, lorsque D croît, une augmentation de la longueur d'onde λ du profil $J(r)$, sans modification de l'amplitude de ce profil. A la limite, quand D devient infini, λ tend vers l'infini, et on retrouve pratiquement l'état stationnaire uniforme sur une distance petite devant λ .

En outre pour une valeur donnée de D , le profil dépend du point considéré sur la courbe $\bar{J}(V)$. Afin de faciliter la comparaison des différents profils obtenus, il est commode de prendre pour le paramètre d'espace r , une unité correspondant à la longueur d'onde λ_0 calculée en un point particulier choisi arbitrairement sur la courbe $\bar{J}(V)$. On pose donc $r = \lambda_0 x$ où x est un paramètre d'espace sans dimension. Le profil $J(x)$ se calcule comme $J(r)$ en remplaçant D par D/λ_0^2 . Le système [30] s'écrit alors

.../...

$$\frac{d\theta_2}{dx} = z$$

[31]

$$\frac{dz}{dx} = \frac{\lambda_0^2}{\beta_2 D} \left[(A_4 \theta_2 - A_6) A_1 \frac{1 - \theta_2}{A_1 + A_2 + A_4 \theta_2} - (A_3 - A_7) \theta_2 + A_3' \theta_2^2 \right]$$

Les profils $J(x)$ représentés à titre d'exemple sur la fig. 18b sont relatifs aux points O, P et Q (pour lesquels $V = 44,5$ mV) de la courbe $\bar{J}(V)$ de la fig. 18a. Ils ont été calculés avec $\beta_2 = 10^{-9}$ atomes-gramme/cm² et avec un coefficient $D/\lambda_0^2 = 0,57 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ tel que la rationalisation soit effectuée par rapport au profil caractéristique du point O. Le pas h utilisé pour le calcul numérique, correspondant à $\lambda_0/100$, est suffisamment petit pour que les profils obtenus soient indépendants de h .

Etant donné que D est vraisemblablement compris entre $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (solides) et $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (liquides), à cette valeur du coefficient $\frac{D}{\lambda_0^2}$ il peut correspondre une longueur d'onde λ_0 du profil au point O comprise entre 40 Å et 400 µm environ. Au point P, la distribution $J(x)$ est en réalité périodique, de longueur d'onde $0,3 \lambda_0$, mais d'amplitude très petite (environ 10^{-3} mA/cm^2). Aussi ce profil, qui est pratiquement uniforme, est-il représenté par une droite horizontale. Par contre au point Q, le profil périodique correspond à une distribution très aiguë du courant. L'imprécision sur la longueur d'onde, résulte du fait que $J(x)$ tend probablement vers une asymptote verticale dont l'abscisse est difficile à déterminer rigoureusement par le calcul numérique utilisé. A d'autres valeurs du potentiel V , les profils $J(x)$ sont analogues à ceux de la fig. 18b. Aussi les trois profils des points O, P et Q peuvent-ils être considérés comme représentatifs des distributions calculées respectivement dans les trois branches de la courbe $\bar{J}(V)$ en forme de S : la branche des faibles densités de courant \bar{J} où la résistance de polarisation R_p est positive, celle des \bar{J} moyennes où R_p est négative, et celle des \bar{J} élevées où R_p est positive. Une telle structuration spatiale de la densité de courant est entretenue par les échanges d'énergie et de matière entre l'interface et son environnement ; elle est donc susceptible d'entretenir une croissance inhomogène des dépôts électrolytiques de zinc.

.../...

III-2 CONFRONTATION DU MODELE A L'EXPERIENCE

a) Conditions expérimentales particulières

Le dépôt est effectué sur une pastille de cuivre de forme cylindrique juxtaposée à la base d'un cylindre du même métal. Les surfaces latérales du cylindre et de la pastille sont isolées de la solution par une gaine en matière plastique thermorétractable.

Après chaque dépôt, la pastille est abondamment lavée à l'eau permutée, séchée à l'air comprimé puis observée au microscope électronique à balayage.

Les épaisseurs de dépôt effectuées, quelques dizaines de μm , sont suffisantes pour que la morphologie de dépôt ne dépende plus de l'épaisseur. Si d est la densité du zinc ($d = 7,14 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$), S la section de l'électrode de travail ($S = 0,28 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$) et e l'épaisseur de dépôt, la masse m de dépôt est donnée par $m = \rho S e$ d'où $e = \frac{m}{\rho S}$. D'autre part m est donnée par la loi de Faraday $m = \frac{1}{F} \frac{A}{n} Q$ où F est la constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C}$), A la masse atomique du zinc ($A = 65,37$), n sa valence ($n = 2$) et Q la quantité d'électricité. L'épaisseur de dépôt est alors donnée par :

$$e = \frac{1}{\rho S} \cdot \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{n} Q \approx 1,7 \times 10^{-6} Q$$

où e est exprimé en m, et Q en coulomb.

b) Résultats expérimentaux

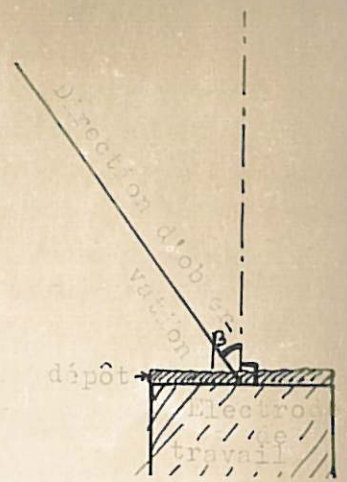
Les dépôts observés à partir de l'électrolyte de type Leclanché ($\text{NH}_4\text{Cl } 2,67\text{M} + \text{ZnCl}_2 \text{ } 0,72 \text{ M}$; $\text{pH} = 5,2$) confirment l'existence de trois types fondamentaux de dépôts.

- (i) dépôts spongieux
- (ii) dépôts compacts
- (iii) dépôts dendritiques.

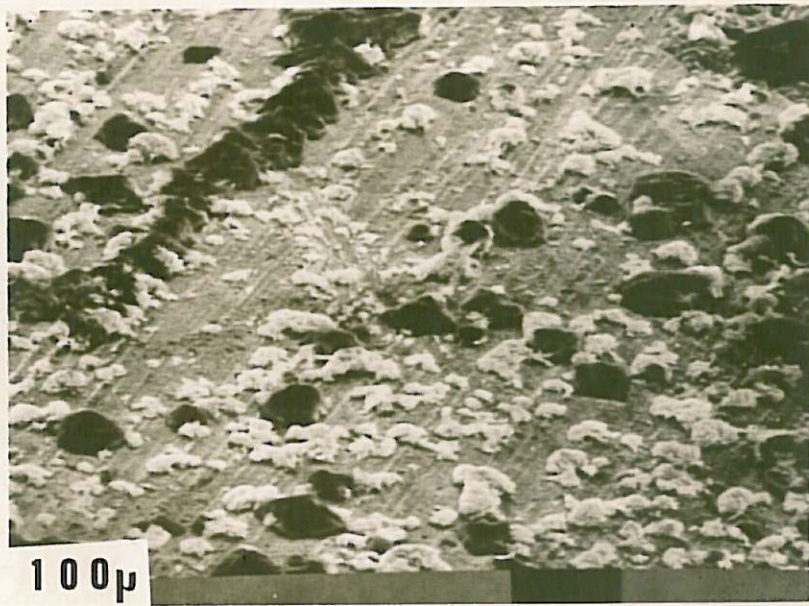
Ces trois types de dépôts sont observés successivement lorsqu'on augmente le courant cathodique.

(i) Dépôts spongieux

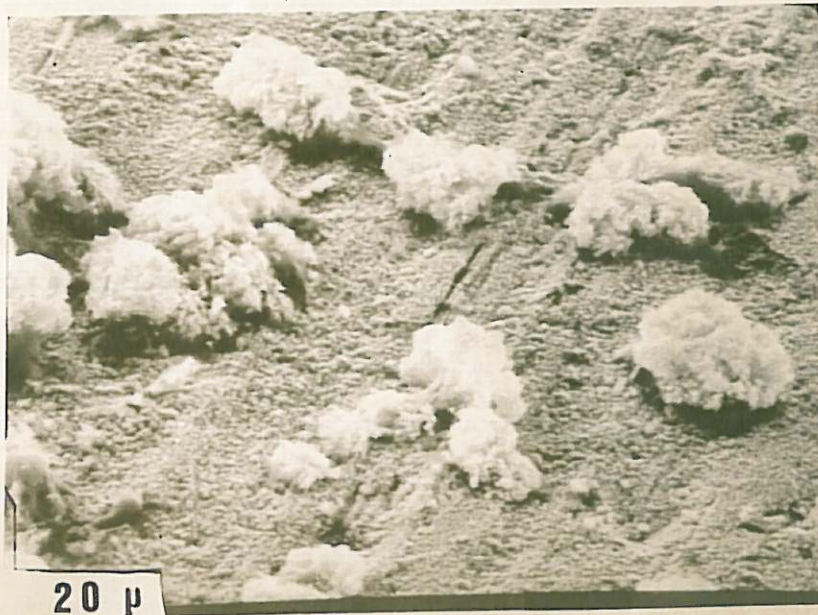
Ce type de dépôt est obtenu aux faibles courants cathodiques, situés entre 0,5 et 3 mA environ. Observé à l'oeil nu, le dépôt est gris foncé et présente une faible adhérence. A titre d'exemple, nous présentons sur la planche 1, les micrographies des observations au microscope à balayage des dépôts d'épaisseur 10 μm obtenus à 1 mA sur un disque tournant à la vitesse de 3000 tr/mn. Sur



$I = 1 \text{ mA}$; $\omega = 3\,000 \text{ tr/mm}$; $\beta = 64^\circ$



(1)



(2)

la micrographie 1 qui représente l'aspect général, on constate que le dépôt s'est développé plus rapidement en certains points, ce qui fait qu'on observe des blocs nettement séparés approximativement hémisphériques. D'après des observations effectuées à des grossissements plus élevés, il a été montré que ces blocs sont en fait des amas très serrés de filaments de zinc complètement enchevêtrés. Ce type de dépôt spongieux, correspond bien aux distributions du courant cathodique prévues par notre modèle dans le domaine des faibles densités de courant où la pente de la courbe $\bar{J}(V)$ est positive. De plus, on constate sur la micrographie 2, qui montre la structuration spatiale de dépôt électrolyte de zinc, que la distance moyenne qui sépare les protubérances est voisine de $20 \mu\text{m}$, et cette valeur se situe bien dans la plage des longueurs d'ondes prévue par le modèle.

(ii) Dépôts compacts

Aux densités de courant plus élevées, le dépôt devient compact, d'aspect gris clair, avec une surface relativement plane. En faisant tourner l'électrode à 3000 tr/mn, on observe l'existence de spirales à la surface du dépôt. Ces spirales semblent dues aux conditions hydrodynamiques. En effet, elles ont tendance à disparaître lorsqu'on diminue la vitesse de rotation de l'électrode. Ainsi, à 30 mA, on constate qu'une vitesse de rotation de 900 tr/mn est assez faible pour éviter l'apparition des spirales tout en étant suffisamment élevée pour rester à l'abri de l'influence du transport de matière par diffusion convective. Les micrographies 3 et 4 de la planche 2 illustrent ce résultat. En effet, sur la micrographie 3 relative à un dépôt obtenu à 30 mA et à 3000 tr/mn, on observe la présence de nombreuses spirales. Par contre, on constate sur la micrographie 4 relative à un dépôt effectuée dans les mêmes conditions mais avec une vitesse de rotation de l'électrode de 900 tr/mn, que le dépôt est pratiquement plat. La comparaison des micrographies 2 et 5, obtenues dans des conditions d'observations identiques, montre que la morphologie des dépôts spongieux et compacts est très différente. Si le dépôt spongieux (micrographie 2) présente des protubérances de hauteur moyenne de $20 \mu\text{m}$, le dépôt compact (micrographie 5), n'en présente pratiquement pas. La micrographie 6 confirme ce résultat, et montre que le dépôt peut être considéré, dans son ensemble, comme plat, la rugosité de la surface étant de l'ordre du micron.



(3)

$I = 30 \text{ mA} ; \omega = 3\,000 \text{ tr/mm} ; \beta = 13^\circ$



(4)

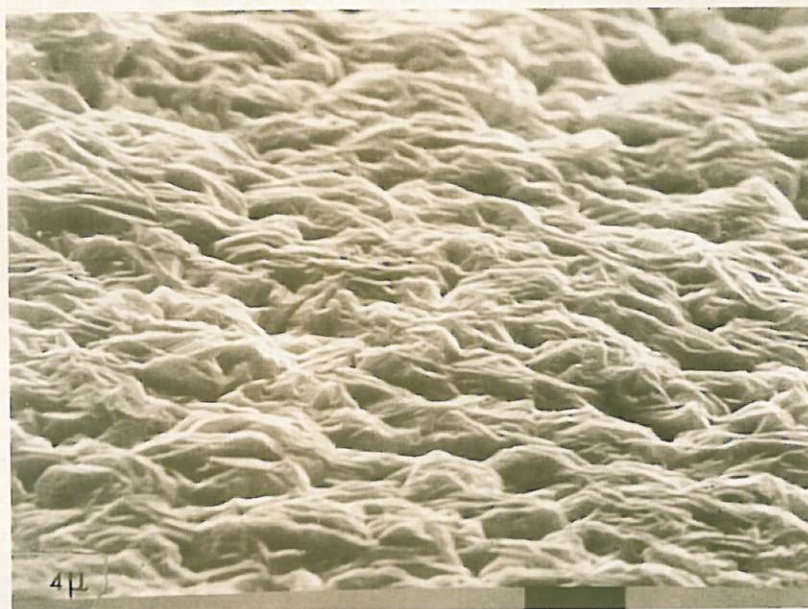
$I = 30 \text{ mA} ; \omega = 900 \text{ tr/mm} ; \beta = 13^\circ$

- PLANCHE 3 -

$I = 30 \text{ mA}$; $\omega = 900 \text{ tr/min}$; $\beta = 64^\circ$



(5)



(6)

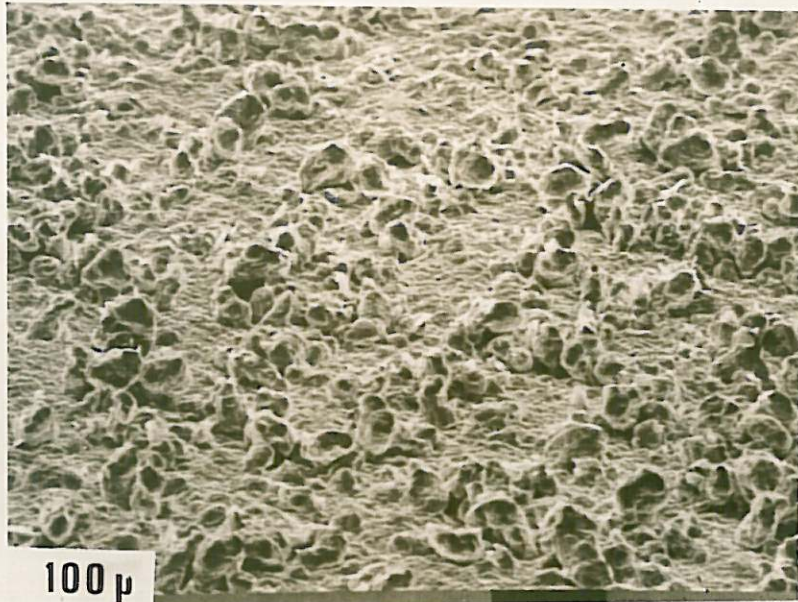
Ce type de dépôt compact est à rattacher à une distribution de courant telle que celle prévue par notre modèle dans le domaine des densités de courant où la pente de la courbe $\bar{J}(V)$ est négative. En effet dans ce domaine, la distribution $J(x)$ prévue par le modèle est uniforme. Remarquons, que la plage des courants où on observe ces dépôts compacts est en pratique beaucoup plus large que celle prévue par le modèle. En effet, si le modèle ne prévoit du dépôt compact que dans la plage des courants moyens où la pente de la courbe densité de courant potentiel est négative, on observe encore expérimentalement des dépôts compacts dans la plage des forts courants où la pente de la courbe est devenue positive.

(iii) Dépôts dendritiques

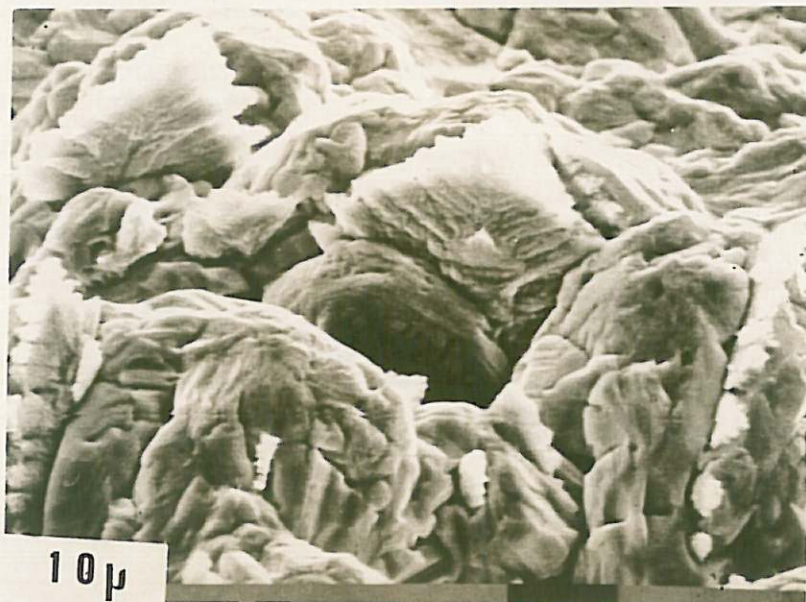
Même à l'abri de l'intervention du transport de matière de l'électrolyte vers l'interface, on met en évidence aux densités de courant suffisamment élevées, des protubérances. A titre d'exemple la micrographie 7 de la planche 4, relative à un dépôt effectué à 100 mA sur un disque tournant à 4200 tr/mn, montre l'existence de ces protubérances. La micrographie 8 montre, à fort grossissement les détails observés sur une protubérance : on constate la formation d'amorces de dendrites. Sous l'influence du transport de matière, ces amorces se développent et envahissent toute la surface (56). En effet, dans ces conditions, l'épaisseur de la couche de diffusion est plus petite sur les protubérances, ce qui facilite la croissance des dendrites. A titre d'exemple, les micrographies 9 et 10 montrent l'aspect d'un dépôt dendritique qui a été obtenu pour un courant de 100 mA et sous l'influence du transport de matière en régime de convection forcée ($\omega = 100$ tr/mn). La micrographie 9 représente l'aspect général du dépôt dendritique, tandis que la micrographie 10 montre des détails des dendrites. Ce type de dépôt dendritique correspond encore aux distributions de courants cathodiques prévues par notre modèle dans le domaine des densités de courant élevées où la pente de la courbe $J(V)$ est positive.

Les résultats observés dans la littérature en milieu basique, sont en bon accord avec les nôtres. Ainsi Bobker (12), et Naybour (13) retrouvent la même succession des trois types de dépôt à partir d'électrolyte alcalin de différentes concentrations, et ceci indépendamment de l'orientation du support. On peut donc penser que, dans le couplage entre la diffusion superficielle des adions et les réactions interfaciales qui engendrent l'apparition des trois types de dépôts observés, la présence de la réaction autocatalytique semble essentielle pour pouvoir provoquer une structuration spatiale de l'électrode à une échelle macroscopique.

$I = 100 \text{ mA}$; $\omega = 4\ 200 \text{ tr/mn}$; $\beta = 64^\circ$

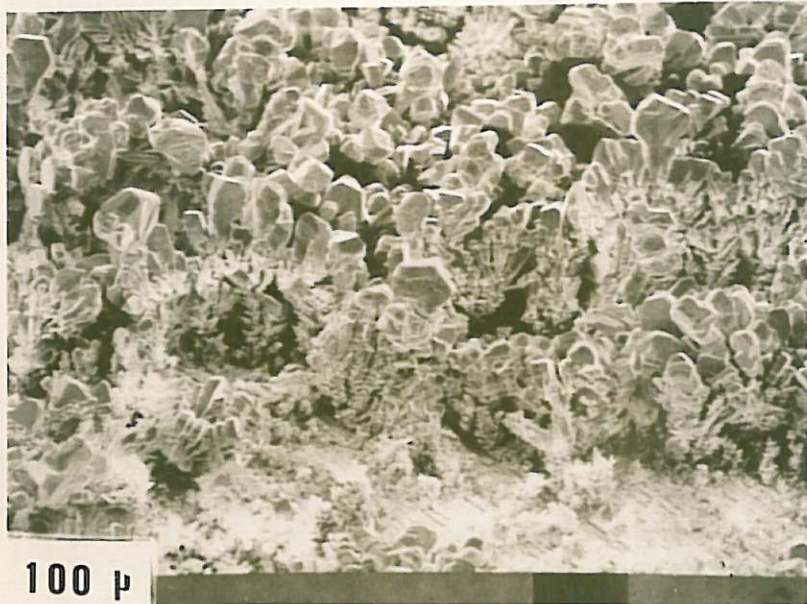


(7)



(8)

$I = 100 \text{ mA}$; $\omega = 100 \text{ tr/mn}$; $\beta = 64^\circ$



(9)



(10)

CONCLUSION

Dans ce mémoire, nous avons proposé une nouvelle méthode de compensation de la résistance d'électrolyte (R_e) en série avec l'impédance de l'interface. Cette méthode qui autorise la compensation totale et même la surcompensation de R_e , permet d'accéder à des impédances d'interface très faibles devant R_e . En outre, nous avons réalisé une chaîne de mesure galvanostatique qui permet d'étudier avec précision l'impédance de l'interface dans tout le spectre des fréquences utiles (10^{-3} Hz à 50 KHz).

Cette méthode de mesure des impédances électrochimiques nous a permis d'approfondir le mécanisme de l'électrocristallisation du zinc. En confrontant les mesures d'impédance réalisées avec des électrolytes acides ou basiques à un modèle basé sur un couplage de plusieurs réactions hétérogènes nous avons mis en évidence le rôle essentiel joué par la réaction : $Zn^{2+} + Zn_{ads}^+ + e^- \rightarrow 2 Zn_{ads}^+$ de type autocatalytique. En effet ce modèle explique l'existence d'états stationnaires multiples qui font correspondre trois densités de courant cathodique à un potentiel d'interface donné. Il rend compte également de l'évolution du rendement de l'électrocristallisation avec le courant et de l'existence d'une impédance à caractère inductif en basse fréquence caractérisée par au moins trois constantes de temps.

En couplant les réactions hétérogènes à la diffusion superficielle des adions Zn_{ads}^+ , nous avons élaboré un modèle qui prévoit une distribution de la densité de courant sur l'électrode. Ce modèle de structuration spatiale des dépôts électrolytiques de zinc, permet d'expliquer les trois types de dépôts spongieux, compacts ou dendritiques, qu'on observe successivement lorsqu'on augmente la densité de courant tant avec des électrolytes acides que basiques.

Il semble d'un grand intérêt de tester au plan général la portée des corrélations que nous avons établies dans le cas particulier de l'électrocristallisation du zinc. A l'heure actuelle nous entreprenons une étude de l'électrocristallisation d'autres métaux comme le plomb et l'étain déjà connus pour conduire à des dépôts dendritiques. Ce travail expérimental sera mené de pair avec une amélioration du modèle de l'électrocristallisation du zinc de manière à mieux rendre compte de l'évolution des courbes courant-tension avec les différents paramètres comme le pH et la concentration des ions. Il paraît essentiel également de rechercher ce que devient la structuration spatiale de l'électrode dans des conditions non stationnaires, et le modèle de structures spatio-temporelles sera confronté aux mesures d'impédance en basse fréquence. En effet, il est peut-être possible de rattacher certains caractères des diagrammes d'impédance, tel que la dispersion des fréquences ou l'apparition de temps de relaxation supplémentaire, à l'influence d'un couplage entre la diffusion superficielle des adions et les réactions hétérogènes.

ANNEXE 1

REGULATION GALVANOSTATIQUE

1 - CALCUL DE LA FONCTION DE TRANSFERT

Pour ce calcul nous tiendrons compte du gain en boucle ouverte A_V de l'amplificateur opérationnel (A.O.) (fig.a).

$$V = \frac{R_3 Z_c}{R_3 + Z_c} i_2$$

$$i_2 = \frac{V_1 - V}{R_2} \quad [1]$$

$$V_1 = E + (R_o + R_1) i_1$$

$$i_1 = \frac{1}{R_1} \left[V_1 - V - \frac{V_1}{A_V} \right]$$

L'élimination de i_2 , V_1 et i_1 du système [1] conduit, si on tient compte de la relation $R_1 R_3 = R_o R_2$ à

$$\frac{V}{E} = \frac{Z_c}{-k_3 + \frac{1+R_1}{A_V} \left[R_3 + Z_c \left(1 + \frac{R_o}{R_1}\right) \right]} \quad [2]$$

La fonction de transfert de la régulation galvanostatique $\frac{I}{E}$ où I est le courant régulé, s'obtient alors en tenant compte de [2] et de la relation $V = Z_c I$

$$\frac{I}{E} = \frac{-\frac{1}{R_3}}{1 - \frac{1+R_1/R_o}{A_V} \left[1 + \frac{Z_c}{R_3} \left(1 + \frac{R_o}{R_1}\right) \right]} \quad [3]$$

Cette expression conduit dans le cas de l'A.O. idéal (A_V infini) à $\frac{I}{E} = -\frac{1}{R_3}$. Dans le cas de l'A.O. non idéal, si le gain en boucle ouverte s'écrit sous la forme

$$A_V = \frac{A_{V_o}}{1 + j \frac{f}{f_o}}$$

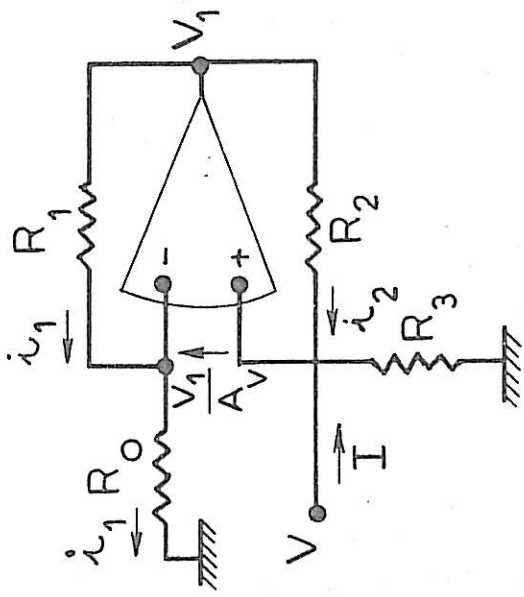


Fig. b -

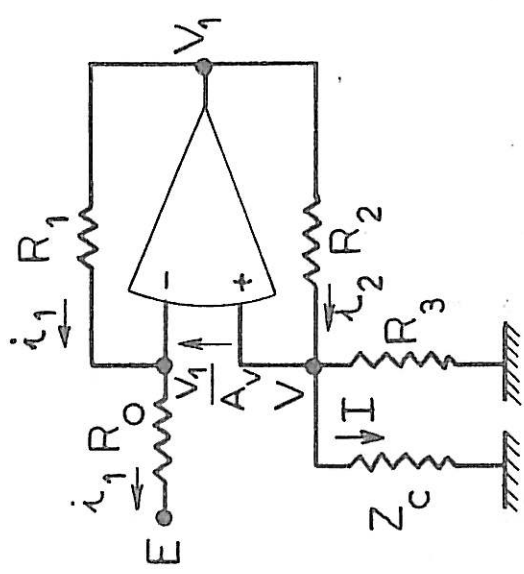


Fig. a -

l'équation [3] devient

$$\frac{I}{E} = \frac{1}{R_3} \frac{1 + R_1/R_0}{A_{V_0} \left[1 + \frac{Z_c}{R_3} \left(1 + \frac{R_0}{R_1} \right) \right] - j \frac{1 + R_1/R_0}{A_{V_0} \left[1 + \frac{Z_c}{R_3} \left(1 + \frac{R_0}{R_1} \right) \right]} \frac{f}{f_0}$$

Dans le cas d'une charge Z_c faible devant R_3 , la fréquence de coupure de la fonction de transfert est donnée par

$$f' \approx \frac{f_0 A_{V_0}}{1 + \frac{R_1}{R_0}}$$

2 - CALCUL DE L'IMPEDANCE DE SORTIE

L'impédance de sortie est définie par $Z_s = \frac{V}{I}$ (fig.b), le générateur E est remplacé par sa résistance interne, supposée négligeable devant R_0 . L'écriture des équations du système conduit à

$$\begin{aligned} V &= R_3 (I + i_2) \\ i_2 &= \frac{V_1 - V}{R_2} \\ V_1 &= (R_0 + R_1) i_1 \quad [4] \\ i_1 &= \frac{V_1 - V_1/A_V - V}{R_1} \end{aligned}$$

soit en éliminant i_2 , V_1 et i_1 de [4]

$$Z_s = \frac{V}{I} = \frac{R_3}{\left(1 + \frac{R_0}{R_1} \right) \left(1 - \frac{1}{1 - \frac{1 + R_1/R_0}{A_V}} \right)} \quad [5]$$

Comme en pratique $\frac{1 + R_1/R_0}{A_V} \ll 1$

$$\frac{1}{1 - \frac{1 + R_1/R_0}{A_V}} \approx 1 + \frac{1 + R_1/R_0}{A_V}$$

et [5] devient

$$Z_s \approx \frac{-R_3 A_V}{2 + \frac{R_0}{R_1} + \frac{R_1}{R_0}} \quad [6]$$

CALCUL DU GAIN COMPLEXE DE L'A.D.

Le schéma équivalent de l'A.O., adopté pour ce calcul est représenté sur la fig.c. Nous avons tenu compte du RRMC et du gain en boucle ouverte A_V et nous avons négligé l'influence des impédances de mode commun, de mode différentiel et l'impédance de sortie. Ceci se justifie largement pour les A.O. que nous avons adopté.

Dans le cas du suiveur (fig.d) et de l'inverseur (fig.e), le calcul du gain (50,51,57) conduit aux expressions.

$$\left(\frac{s}{e}\right)_{\text{inverseur}} = \frac{-m}{1 + \frac{1}{A_V}} \quad [1]$$

$$\left(\frac{s}{e}\right)_{\text{suiveur}} = \frac{1+m}{1 + \frac{1}{A_V}} \left(1 + \frac{1}{\text{RRMC}}\right) \quad [2]$$

En vertu du principe de superposition des signaux électriques, et dans le cas de l'A.D. représenté sur la fig.3 (voir Ch.I), le signal de sortie du troisième A.O. s'écrit en fonction des signaux appliqués à son entrée s_1 et s_2 :

$$s = \frac{-k}{1 + \frac{1+k}{A_V}} s_1 + \frac{1+k}{1 + \frac{1+k}{A_V}} \left(1 + \frac{1}{\text{RRMC}}\right) \cdot \frac{k}{1+k} s_2$$

où encore $s = \frac{-k}{1 + \frac{1+k}{A_V}} \left[+ s_1 - s_2 \left(1 + \frac{1}{\text{RRMC}}\right) \right]$

Si T_o est le RRMC en BF on a $\text{RRMC} = \frac{T_o}{1 + j \frac{f}{f_o}}$ [3] et le terme traduisant

l'influence du RRMC s'écrit alors

$$1 + \frac{1}{\text{RRMC}} = 1 + \frac{1 + j \frac{f}{f_o}}{T_o} \approx 1 + j \frac{f}{f_o T_o}$$

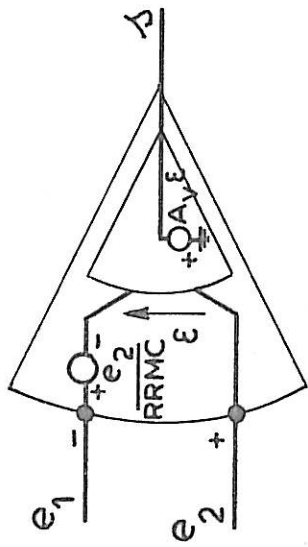


Fig. c -

Schéma équivalent de l'A.O.

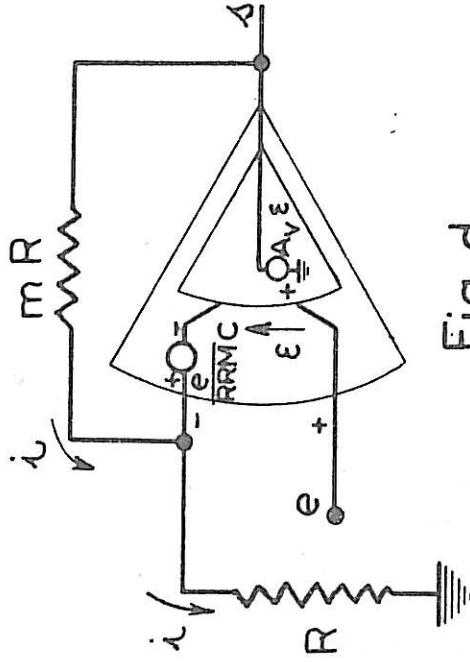


Fig. d -

Suiveur

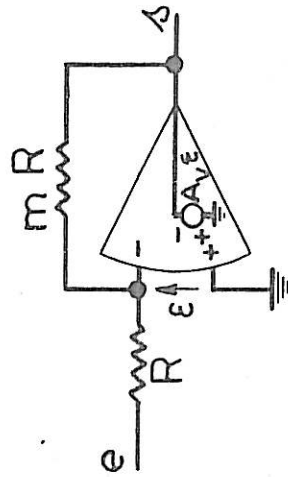


Fig. e

Inverseur

Il conduit à une fréquence de coupure f_{0T} assez élevée (voisine de 30 MHz pour l'A.O. AD 507J que nous avons adopté). On peut donc ne pas tenir compte du RRMC du 3e A.O. Dans ces conditions la sortie s s'écrit :

$$s = \frac{-k}{1 + \frac{1+k}{A_V}} (s_1 - s_2) \quad [4]$$

En admettant que les A.O. sont identiques, et à partir des relations [1] et [2], on calcule s_1 et s_2

$$\begin{aligned} s_1 &= \frac{1+m}{1 + \frac{1+m}{A_V}} \left(1 + \frac{1}{RRMC}\right) e_1 - \frac{m}{1 + \frac{1+m}{A_V}} (e_2 + \epsilon_2) \\ s_2 &= \frac{-m}{1 + \frac{1+m}{A_V}} (e_1 + \epsilon_1) + \frac{1+m}{1 + \frac{1+m}{A_V}} \left(1 + \frac{1}{RRMC}\right) e_2 \end{aligned} \quad [5]$$

où $\epsilon_1 = \frac{s_1}{A_V}$ et $\epsilon_2 = \frac{s_2}{A_V}$ sont définis sur la fig 3 (Ch.I). Le système [5] s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{1+m}{A_V}\right) s_1 - \frac{m}{A_V} s_2 &= (1+m) \left(1 + \frac{1}{RRMC}\right) e_1 - m e_2 \\ -\frac{m}{A_V} s_1 + \left(1 + \frac{1+m}{A_V}\right) s_2 &= -m e_1 + (1+m) \left(1 + \frac{1}{RRMC}\right) e_2 \end{aligned} \quad [6]$$

La résolution du système [6] donne

$$\frac{s_1 - s_2}{e_1 - e_2} = \frac{1+2m}{1 + \frac{1+2m}{A_V}} \left(1 + \frac{1+m}{1+2m} \cdot \frac{1}{RRMC}\right) \quad [7]$$

Soit en tenant compte de [4]

$$G = \frac{s}{e_1 - e_2} = \frac{-k}{1 + \frac{1+k}{A_V}} \cdot \frac{1+2m}{1 + \frac{1+2m}{A_V}} \cdot \left(1 + \frac{1+m}{1+2m} \cdot \frac{1}{RRMC}\right) \quad [8]$$

où G est le gain de l'A.D.

Le terme qui traduit l'influence du RRMC des A.O. 1 et 2 donné par

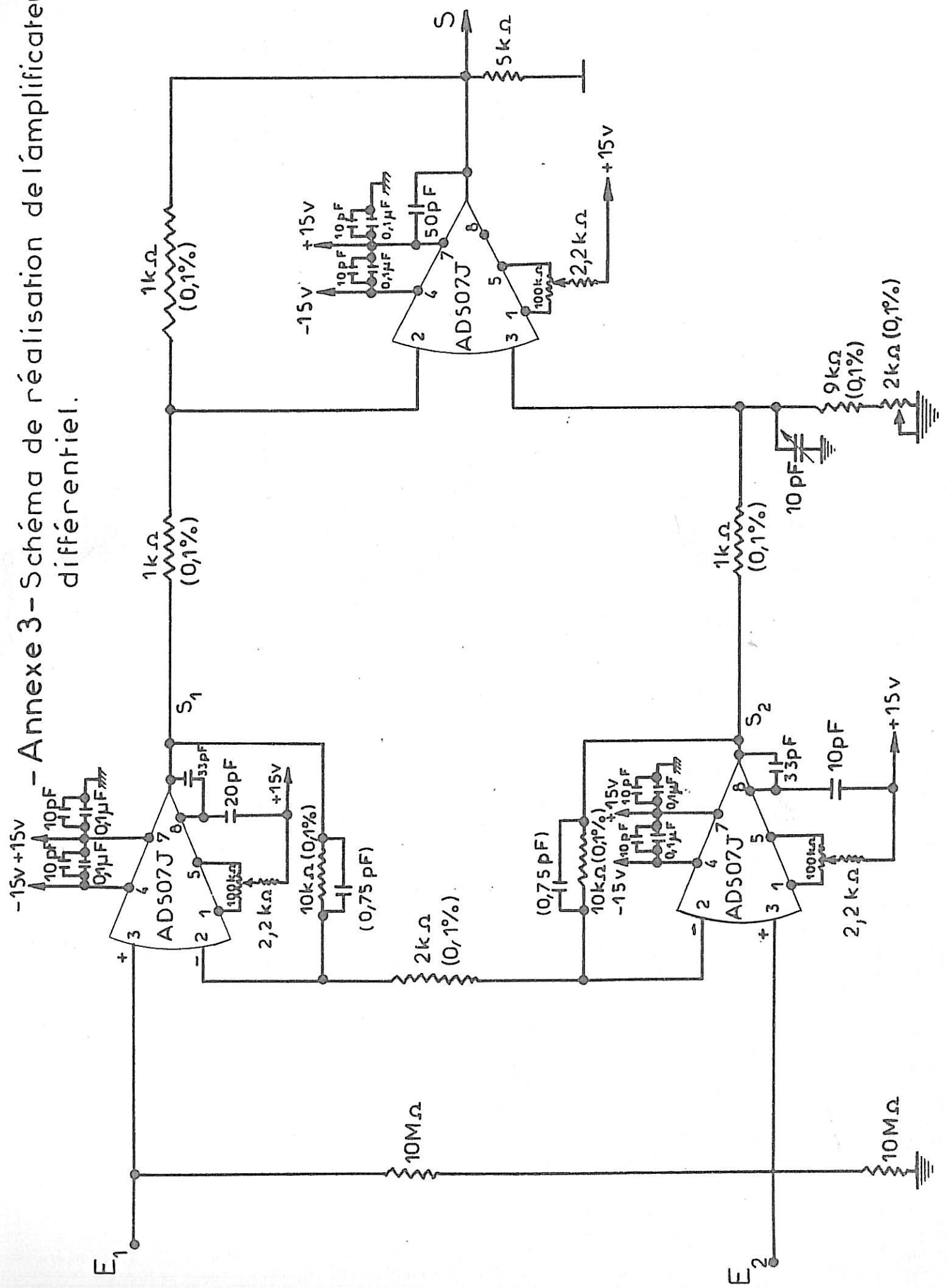
$$1 + \frac{1+m}{1+2m} \cdot \frac{1}{RRMC} = 1 + \frac{1+m}{1+2m} \frac{1+j f/f_{0T}}{1} \simeq 1 + j \frac{f}{\frac{1+2m}{1+m} T_{0T} f_{0T}}$$

.../...

conduit à une fréquence de coupure très élevée. En effet, avec les A.O. adoptés cette fréquence voisine de $\frac{1+2m}{1+m} T_o \cdot f_o$ vaut au minimum 30 MHz lorsque m varie ($T_o \sim 10^5$, $f_o \sim 300$ Hz). En conclusion, on peut dire qu'avec les A.O. adoptés, l'influence du RRMC est pratiquement négligeable aux fréquences de travail ($f < 50$ KHz). Dans ce cas l'expression du gain de l'A.D. donnée par [8] devient

$$G = \frac{s}{e_1 - e_2} = \frac{-k}{1 + \frac{1+k}{A_V}} \cdot \frac{1 + 2m}{1 + \frac{1+2m}{A_V}} \quad [9]$$

Annexe 3 - Schéma de réalisation de l'amplificateur différentiel.



BIBLIOGRAPHIE

- [1] P.GLANSDORFF et I.PRIGOGINE
"Structure, stabilité et fluctuations"
Masson, Paris 1971.
- [2] M.HERSCHKOWITZ-KAUFMAN, G.NICOLIS
"Localized spatial structures and non linear chemical waves in
dissipative systems"
The J. of Chem. Phys. Vol.56, N°5, 1890, (1972).
- [3] M.P.HANSON
"Spatial structures in dissipative systems"
The J. of Chem. Phys. Vol.60, N°8, 3210, (1974).
- [4] M.A.COLLINS, R.G.GILBERT
"Reaction and diffusion in autocatalytic systems"
Chemical Physics, 5, 49, (1974).
- [5] A.N.ZAIKIN, A.M.ZHABOTINSKI
"Concentration wave propagation in two dimensional liquid-phase
self-oscillating system" Nature, Vol. 225, 535 (1970).
- [6] M.FLICKER, J.ROSS
"Mechanism of chemical instability for periodic precipitation
phenomena"
The J. of Chem. Phys. Vol.60, N°9, 3458, (1974).
- [7] E.LEJAY
"Contribution à l'étude du mécanisme de l'électrocristallisation du
zinc"
Thèse de doctorat 3e cycle, Paris (1973).
- [8] R.WIART, E.LEJAY et F.LENOIR
"Etude du transfert de charge au cours de l'électrocristallisation
de quelques métaux"
8th Interfinish Symposium, Bâle, September 1972, p.84.
- [9] I.EPELBOIN, M.KSOURI, E.LEJAY and R.WIART
"A study of the elementary steps of electron-transfer during the
electrocrystallisation of zinc"
25th Meeting of I.S.E., Brighton, (1974) Extended Abstracts p.143 ;
Electrochim. Acta, sous presse.
- [10] I.EPELBOIN, M.KSOURI et R.WIART
"Interprétation de la structuration spatiale des dépôts électroly-
tiques de zinc par un couplage diffusion superficielle-réactions
interfaciales"
J. Electroanal. Chem. 58, 433, (1975).
- [11] I.EPELBOIN, M.KSOURI et R.WIART
"Influence d'une étape autocatalytique sur la croissance des dépôts
électrolytiques de zinc".
Less Common Metals - sous presse.

- [12] R.V.BOBKER
"Zinc-In-Alkali Batteries"
The Society of Electrochemistry, University of Southampton, Août 1973.
- [13] R.D.NAYBOUR
"Morphologies of zinc electro-deposited from zinc-saturated aqueous alkaline solution"
Electrochimica Acta Vol.13, p.763, (1968).
- [14] W.LORENZ
"Spectre s'impédance d'une électrode où s'effectue l'électrocristallisation - Mécanisme de l'électrocristallisation de Ag, Cu, Pb et Zn"
Z. Physik. Chem. N.F., 19, 377, (1959).
- [15] L.GAIZER and K.E.HEUSLER
"Die Kinetik zinkelektrode in zinkperchloratlösungen"
Electrochim. Acta, 15, 161, (1970).
- [16] T.HURLEN and E.ERIKSRUD
"Kinetics of the Zn(Hg)/ZnII electrode in acid chloride solution"
J. Electroanal. Chem., 45, 405, (1973).
- [17] K.E.HEUSLER and R.KNODLER
"Die Kinetik Der Zinkelektrode in Wässrigen Malonat lösungen"
Electrochim. Acta, 18, 855, (1973).
- [18] Ph.BROUILLET et F.JOLAS
"Etude cinétique de la corrosion du zinc en présence d'une solution concentrée de chlorure de zinc et d'ammonium"
Electrochimica Acta, 6, 245, (1962).
- [19] J.HEYROVSKY et J.KÜTA
Les bases de la polarographie, Mir Moscou (1965).
- [20] D.M.DRAZIC and HADZI JORDANOV
"Experimental identification of monovalent zinc ions during the anodic dissolution"
25ème Meeting de la S.I.E., Septembre 1974 - Extended abstracts, 140.
- [21] D.M.DRÁŽIC, S.HADŽI-JORDANOV and Z.NAGY
"The electrocrystallization of Metals-investigation of zinc"
Croatica Chem. Acta, 45, 199, (1973).
- [22] V.N.TITOVA and A.T.VAGRAMYAN
"Action inhibitrice de l'hydrogène sur le dépôt électrolytique du zinc"
Elektrokhimya, 2, n°10, 1149, (1966).
- [23] A.T.VAGRAMYAN and V.N.TITOVA
"Action simultanée des différentes particules adsorbées sur la cinétique de la réduction électrochimique des ions de zinc"
Zash. Metallov, 3, n°1, 102, (1967).
- [24] A.T.VAGRAMYAN and M.JAMAGORTCIAN
"Electrocrystallisation of metals and inhibiting adsorption"
Moscou (1969), chap.2.

- [25] T.P.DIRKSE
"The nature of zinc containing ion in strongly alkaline solutions"
J. Electrochem. Soc., 101, 328 (1954).
- [26] J.S.FORDYCE and R.L.BAUM
"Vibrational spectra of solutions of zinc oxide in potassium hydroxide"
J. Chem. Phys., 43, 843 (1965).
- [27] G.H.NEWMAN and G.E.BLOMGREEN
"N.M.R. study of complex ions in the aqueous ZnO-KOH system"
J. Chem. Phys., 43, 2744 (1965).
- [28] J.O'M. BOCKRIS, Z.NAGY and A.DAMJANOVIC
"On the deposition and dissolution of zinc in alkaline solutions"
J. Electrochem. Soc., 119, n° 3, 285 (1972).
- [29] N.A.HAMPSON, G.A.HERDMAN and R.TAYLOR
"Cinétique et thermodynamique du système Zn/Zn(II), OH⁻"
J. Electroanal. Chem., 25, 9 (1970).
- [30] D.A.PAYNE and A.J.BARD
"The mechanism of the zinc (II) - zinc amalgam electrode reaction in alkaline media as studied by chronocoulometric and voltammetric techniques"
J. Electrochem. Soc., 119, n° 12, 1665 (1972).
- [31] T.P.DIRKSE and N.A.HAMPSON
"The Zn (II)/Zn exchange reaction in KOH solution"
Electrochim. Acta, 17, 1113 (1972).
- [32] I.EPELBOIN, M.KEDDAM et J.C.LESTRADE
"Faradaic impedances and intermediates in electrochemical reactions"
Faraday Disc. of Chem. Soc., n° 56, 264 (1973).
- [33] I.EPELBOIN, C.CABRIELLI, M.KEDDAM, J.C.LESTRADE et H.TAKENOUTI
"Passivation of iron in sulfuric acid medium"
J. Electrochem. Soc., 119, n° 12, 1632 (1972).
- [34] C.GABRIELLI et M.KEDDAM
"Réactions hétérogènes limitées par la diffusion. Etats stationnaires multiples, impédance et stabilité"
J. Electroanal. Chem., 45, 267, (1973).
- [35] C.VIDAL
"Sur une structure d'états stationnaires multiples"
C.R. Acad. Sc. Paris, 274 C, 1713 (1972).
- [36] B.B.EDELSTEIN
"Biochemical model with multiple steady states and hysteresis"
J. Theor. Biol., 29, 57 (1970).
- [37] E.LEJAY et R.WIART
"Modèle de réactions hétérogènes conduisant à des états stationnaires multiples : Application à l'électrocristallisation du zinc"
C.R. Acad. Sc. Paris, 277 C, 833 (1973).

- [38] I.EPELBOIN, M.KSOURI and R.WIART
 "On a model for the electrocrystallization of zinc involving an autocatalytic step"
 J. Electrochem. Soc. (soumis à).
- [39] H.GERISCHER
 "Intermediates in electrochemical reactions"
 Faraday Disc. of the Chem. Soc., N° 56, 7 (1973).
- [40] C.GABRIELLI
 "Régulation et analyse des systèmes à états stationnaires multiples. Application à l'identification des processus de passivation électrochimique du fer"
 Thèse de doctorat d'Etat, Paris, (1973), N° d'enregistrement au C.N.R.S. A.O. 8060
 Métaux, Corrosion, Industrie, 48, N° 573, 171 (1973).
- [41] V.G.LEVICH
 "Physicochemical hydrodynamics"
 Printice Hall, New York (1962).
- [42] I.EPELBOIN et M.KEDDAM
 "Faradaic impedance : diffusion impedance and reaction impedance"
 J. of Electrochem. Soc. (1970), 117, N° 8, 1052.
- [43] I.EPELBOIN, M.KEDDAM and H.TAKENOUTI
 "Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion"
 J. of Applied Electrochem. (1972), 2, 71.
- [44] R.WIART
 "Contribution à l'étude cinétique de l'électrocrystallisation du nickel. Influence de quelques inhibiteurs organiques"
 Thèse de doctorat d'Etat, Paris (1968), N° d'enregistrement au C.N.R.S. A.O. 2605 ;
 Oberfläche surface (1968), 9, 213, 241, 275.
- [45] K.B.OLDHAM
 "The effect of uncompensated resistance on the potential-step method of investigating electrochemical kinetics"
 J. Electroanal. Chem., 11, 171, (1966).
- [46] A.A.PILLA, R.B.ROE and C.C.HERMANN
 "High speed non faradaic resistance compensation in potentiostatic techniques"
 J. Electrochem. Soc., 116, N° 8, 1105 (1969).
- [47] C.LAMY et P.MALATERRE
 "Analyse théorique du fonctionnement et de la stabilité d'un système potentiostatique à large bande passante avec correction de chute ohmique"
 J. Electroanal. Chem., 32, 137 (1971).
- C.C.HERRMANN
 "Nouvelle méthode de détermination du spectre d'impédance d'une électrode. Comparaisons avec une méthode impulsionnelle"
 Thèse de doctorat d'Etat, Université de Paris VI, Novembre 1974.

- [48] C.GABRIELLI et M.KEDDAM
"Progrès récents dans la mesure des impédances électrochimiques en régime sinusoïdal"
Electrochimica Acta, Vol. 19, p. 355 (1974).
- [49] Ph.MOREL
"Contribution à l'étude des mécanismes de dissolution du fer, du nickel et du chrome par l'analyse des courbes de polarisation anodique"
Thèse de doctorat d'Etat, Paris (1968), N° d'enregistrement au C.N.R.S. A.O. 2346;
Traitement de surface A.I.T.E., (1969), N° 89, 9 et N° 91, 37.
- [50] "Applications manual for computing amplifiers for modelling measuring manipulating" Philbrick Researches
Boston Juin 1966.
- [51] F.DATTEE
"Etat actuel de la théorie et des techniques d'application des amplificateurs opérationnels"
Mesures, Juillet-Août (1972).
- [52] G.MAURIN
"Etude en microscopie électronique de la morphologie des dépôts électrolytiques de zinc"-- à publier.
- [53] R.RAUB and A.KNODLER
"Hydrogen in electrodeposited zinc"
Transactions of the Institute of Metal Finishing, Vol. 38, 131, (1961).
- [54] I.EPELBOIN, M.KSOURI et R.WIART
"Etats stationnaires multiples et structuration spatiale d'une électrode de zinc utilisée dans les convertisseurs d'énergie"
Communication à la 4e conférence internationale de thermodynamique chimique - Montpellier, Août 1975.
- [55] ANGOT
"Compléments de mathématiques"
Editions de la revue d'optique - Paris 1965
- [56] A.R.DESPIC et K.I.POPOV
"Modern aspects of electrochemistry"
Butterworth, London, N° 7, (1972), p. 199.
- [57] R.STATA
"Operational amplifiers"
Electromechanical Design, Septembre et Novembre (1965) ;
Analog Devices, Manuel d'application des amplificateurs opérationnels.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I PERFECTIONNEMENT DE LA METHODE DE MESURE D'IMPEDANCE</u>	
I-1 EXAMEN DE LA METHODE	6
I-1-1 Le Galvanostat	6
I-1-2 Mesure de l'impédance	7
I-2 ELABORATION D'UN AMPLIFICATEUR D'INSTRUMENTATION A LARGE BANDE, A GAIN ELEVE ET A FORT RAPPORT DE REJECTION DE MODE COMMUN	8
I-2-1 Performances recherchées	8
I-2-2 Calcul des caractéristiques de l'A.D.	10
I-2-3 Réalisation pratique - Performances	11
I-3 NOUVELLE METHODE POUR COMPENSER LA RESISTANCE D'ELECTROLYTE	12
I-3-1 Principe de la méthode	12
I-3-2 Performances	14
I-3-3 Utilisation pratique	15
<u>CHAPITRE II MECANISMES DE L'ELECTROCRISTALLISATION DU ZINC</u>	
II-1 CONDITIONS EXPERIMENTALES	18
II-1-1 Solutions électrolytiques et cellules d'électrolyse	18
II-1-2 Détermination de la courbe courant-tension et de l'impédance	18
II-1-3 Rendement de l'électrocrystallisation	19
II-2 RESULTATS EXPERIMENTAUX	19
II-2-1 Solution acide de sulfate	19
II-2-2 Electrolyte du type Pile Leclanché	21
II-2-3 Solution alcaline de zincate	21
II-3 MODELE DE L'ELECTROCRISTALLISATION DU ZINC	22
II-3-1 Le schéma réactionnel	22
II-3-2 Equations du système	23
II-3-3 Courbes courant potentiel	24
II-3-4 Impédance de l'électrode	26
II-4 DISCUSSION	27

CHAPITRE III INTERPRETATION DE LA STRUCTURATION SPATIALE DES DEPOTS
ELECTROLYTIQUES DE ZINC PAR UN COUPLAGE DIFFUSION
SUPERFICIELLE - REACTIONS INTERFACIALES

III-1 MODELE DE STRUCTURE DISSIPATIVE	32
III-1-1 Mise en équation	32
III-1-2 Résolution numérique	34
III-2 CONFRONTATION DU MODELE A L'EXPERIENCE	37
CONCLUSION	40
ANNEXE 1	42
ANNEXE 2	44
ANNEXE 3	47
BIBLIOGRAPHIE	48